



Composition, structure et comportement électrochimique d'Hydroxydes Doubles Lamellaires au cobalt : vers des applications en tant que matériaux d'électrodes

Pierre Vialat

► To cite this version:

Pierre Vialat. Composition, structure et comportement électrochimique d'Hydroxydes Doubles Lamellaires au cobalt : vers des applications en tant que matériaux d'électrodes. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2014. Français. NNT : 2014CLF22491 . tel-01164984

HAL Id: tel-01164984

<https://theses.hal.science/tel-01164984>

Submitted on 18 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D.U. 2491

Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand

UFR Sciences et Technologies

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 797

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur d'Université

Spécialité : Chimie, Sciences des matériaux

Par

Pierre Vialat

Diplômé de Master II Chimie des Matériaux

**Composition, Structure et Comportement électrochimique
d'Hydroxydes Doubles Lamellaires au Cobalt :
vers des applications en tant que matériaux d'électrodes.**

Soutenue publiquement le 2 Octobre 2014 devant la commission d'examen formée de :

Président :	M. P. RABU (D.R. CNRS), Université de Strasbourg
Rapporteurs :	Mme L. GUERLOU-DEMOURGUES (Pr.), ENSCBP de Bordeaux M. P. DENIARD (D.R. CNRS), Université de Nantes
Examineur :	Mme C. TAVIOT-GUEHO (Pr.) Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand
Directeurs de thèse :	Mme C. MOUSTY (D.R. CNRS), Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand M. F. LEROUX (D.R. CNRS), Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand

A mes parents,
à mes frères,
à mes amis,
à Marie ...

Remerciements

En espérant vraiment n'oublier personne, je vais me lancer dans la longue liste des personnes sans qui tout ce travail n'aurait pas été possible.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres extérieurs de mon jury et plus particulièrement mes deux rapporteurs, Mme Liliane Guerlou-Demourgues et M. Philippe Deniard d'avoir accepté d'examiner attentivement mon manuscrit et mes travaux. Je remercie également M. Pierre Rabu pour avoir, d'une part, présidé le jury lors de ma soutenance et, d'autre part, pour sa collaboration à nos travaux par la réalisation de mesures de magnétisme sur nos phases HDL.

Dans le chapitre des collaborations, je tiens à témoigner ma gratitude à M. Gilles Villemure pour les discussions très enrichissantes que nous avons pu avoir lors de son séjour à Clermont-Ferrand en 2012 et pour sa participation lors de la publication de nos travaux. Je suis également très reconnaissant envers M. Hervé Martinez et M. Jean-Charles Dupin pour les analyses XPS ayant permis la publication et l'enrichissement de nos résultats et envers Mme Sophie Peulon pour le prêt de la cellule de couplage DRX/CV qui nous a permis de réaliser les expériences au synchrotron ainsi que pour sa disponibilité, ses conseils et sa gentillesse lors des essais de la cellule et sa mise en place. J'en viens ainsi à M. Eric Elkaïm et toute l'équipe de la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL, sans l'aide de qui nous n'aurions pas pu mettre en place la cellule sur la ligne de lumière et collecter toutes les données, pour cela merci. Je remercie tout autant Mme Ulla Gro Nielsen et M. Suraj Pushparaj de l'Université de Danemark du Sud pour la réalisation des enregistrements de RMN du solide et les informations très intéressantes qu'elle a pu nous fournir lors de son passage à Clermont-Ferrand.

Pour en terminer avec toutes les personnes extérieures au laboratoire je tiens également à remercier Mme Anne-Marie Gélinaud pour les analyses MEB, M. Mahmed Benbakkar pour les analyses ICP-AES et M. Guillaume Monier pour le TEM. Je n'oublie pas également toutes les personnes, étudiant(e)s ou permanent(e)s que j'ai pu croiser lors des congrès et avec qui j'ai pu avoir des discussions constructives et enrichissantes.

Venons-en maintenant aux personnes « locales » sans qui ce travail n'aurait pas existé. Tout

d'abord merci à Mme Anne-Marie Delort, directrice de l'ICCF, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Concernant mes directeurs de thèse, Mme Christine Mousty et M. Fabrice Leroux, je ne sais pas comment leur témoigner toute la reconnaissance que j'ai envers eux pour m'avoir permis d'en arriver là et pour ces trois ans qui resteront à tout jamais dans ma mémoire. Je tiens à souligner ici leur très grande compétence, leur professionnalisme, leur disponibilité, leur réactivité, leur gentillesse et la qualité de l'encadrement que j'ai reçu. Du fond du cœur, MERCI.

Je tiens maintenant à remercier tous les membres permanents ou non de l'équipe MI de l'ICCF de Clermont-Ferrand en général et quelques personnes en particulier. Commençons par M. Joël Cellier qui m'a, grâce à son ingéniosité, permis de tester et de développer les études de couplage DRX/CV à l'ICCF. A M. Rodolphe Thirouard je souhaite témoigner toute ma gratitude pour l'aide apportée et pour sa bonne humeur. Je remercie également Mme Nathalie Caperaa pour la gestion du matériel et des produits chimiques du laboratoire et Mme Elodie Petit pour les analyses Raman.

Un grand merci à toute l'équipe enseignante du département de chimie de l'université Blaise Pascal et particulièrement aux personnels des salles de travaux pratiques : Mme Anne-Marie Fernandes, M. Jean-Philippe Désiront, Mme Nicole Nénot ou encore M. Cédric Mendes. J'ai également pris beaucoup de plaisir à travailler lors de ces trois années de monitorat avec M. Pierre Bonnet, Mme Angélique Bousquet, Mme Katia Araujo da Silva, M. Nicolas Batisse ou M. Daniel Zambon entre autres.

Pour continuer, je tiens à témoigner toute mon affection aux membres, passés ou présents de la thématique HDL de l'ICCF : M. Claude Forano et Mme Vanessa Prévot pour leur sourire et leur gentillesse, M. André de Roy pour ses connaissances et M. Guillaume Renaudin pour les analyses SAX. Je tiens à adresser une mention toute spéciale à Mme Christine Taviot-Guého, pour avoir encadrer mon stage de M2, pour sa participation active à ces travaux et publications du fait de ses grandes compétences dans le domaine de l'analyse structurale par DRX, pour avoir réalisé les traitements et partagé avec moi ses connaissances sur la technique des PDF et pour sa gentillesse.

Pour en finir avec le laboratoire, je souhaite exprimer toute ma gratitude à Thomas Stimpfling qui m'a tout appris sur la synthèse des HDL et le fonctionnement du laboratoire. Je désire bien entendu témoigner mon affection à tous mes « collègues » avec lesquels j'ai partagé des repas, des laser-games, des bowlings, ou des verres le jeudi soir après le travail. Je pense en particulier à Jérémy, Anthony, Nathalie, Arthur, Nadège, Rachod, Léa, Maïmonatou, Damien T., Claire, Xavier, Dessie, Matilte, Morgane, Qirong, Ivet, David, Alexis, Ghina... et tous les autres étudiants que j'ai eu l'occasion de côtoyer, sans oublier les membres de la TIM : Gaëtan mon éternel « binôme », Mickael et Jean-Claude.

Pour conclure, je me dois également de citer et de témoigner toute ma reconnaissance, mon amitié et mon amour à tous mes proches. Tout d'abord à ma famille, à mes formidables parents, Jacques et Bernadette, pour m'avoir tout donné, pour avoir toujours été là, pour avoir fait de moi la personne que je suis aujourd'hui, jamais je ne pourrai assez les remercier... A Paul et Mathieu, mes petits frères, je tiens à dire que sans eux je ne suis rien et à leur témoigner mon amour fraternel. Je remercie également mes grands-parents, mes oncles/tantes et mes cousins/cousines pour leur soutien et leur affection.

Au registre des amis, je tiens à remercier tout particulièrement Mathieu Bonnal, Aurélien Malgouzou et Jonathan Portal pour leur amitié fidèle et sincère, pour être toujours là pour moi dans les bons mais surtout dans les mauvais moments et pour tous les instants inoubliables partagés depuis le lycée ... Dans un soucis de parité, je remercie également Virgine Raunier-Chauvel, Camille Torossian et Julie Ginhac. Je n'oublie bien évidemment pas tous les autres qui sont tout aussi précieux et chers à mon cœur et avec qui j'ai passé de nombreux moments mémorables et magiques: mon « coloc » Aurélien C., Julien C. et V., Julie G., Benoît P., Damien C., Thomas A., Cédric R., Anaëlle M., David P. et B., Audrey B., Céline P., Emmanuel B., Laure G., Fanny G., Elisabeth F., Cyril G., Guillaume T., Pierre-Clément H., Xavier F., Mickael P., Tomy F., Yohan B., Damien Ch., tous les légendaires "Ravens" ... et tous ceux que j'ai pu oublier et qui m'aident chaque jour à être et à rester celui que je suis.

Je ne peux pas terminer sans la remercier, « Elle », pour l'amour, la tendresse, le soutien et la joie qu'elle me donne jour après jour et qui m'ont porté pour la réalisation de ce travail. Tout mon amour pour toi Marie-Maud Hautin.

Table des matières

Introduction générale.....	13
Chapitre I : Améliorations du comportement électrochimique des HDL : Etude bibliographique.....	15
1. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires	16
1.1 Composition chimique des Hydroxydes Doubles Lamellaires	16
1.2 Synthèses des HDL	18
1.3 Structure des phases HDL	19
1.4 Applications électrochimiques des HDL.....	21
1.4.1 Stockage de l'énergie : supercondensateurs	22
1.4.2 Biopiles.....	25
2. Améliorations des propriétés électrochimiques des HDL	27
2.1 Utilisation de métaux de transition.....	28
2.1.1 Cobalt.....	29
2.1.2 Nickel.....	30
2.1.3 Autres métaux de transition : Fer et Manganèse	31
2.1.4 Phases mixtes Cobalt/Nickel	32
2.1.5 Phases monométalliques	33
2.2 Utilisation de percolants électriques	34
2.2.1 Nanotubes de carbone.....	35
2.2.2 Feuilletts de graphène	38
2.2.3 Charbon actif.....	40
2.2.4 Oxydes de métaux.....	40
2.3 Utilisation de médiateurs redox.....	42
2.3.1 ABTS.....	42
2.3.2 Anthraquinones sulfonate (AQS).....	43
2.3.3 Complexes de métaux.....	44
3. Conclusion	49
Chapitre II : Synthèses et caractérisation physico-chimique.....	51
1. Méthodes de synthèse des HDL	52
1.1 Coprécipitation à pH constant	52
1.2 Oxydation topochimique : phase $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$	53
1.3 Phases HDL hybrides CoAl-ABTS	55
1.4 Nanocomposites HDL@GOr	56
1.4.1 Synthèse d'oxyde de graphène réduit (GOr).....	56
1.4.2 Synthèse de composites.....	57
2. Analyse chimique des matériaux	58
2.1 Rapports $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$	58
2.1.1 Phases coprécipitées	58
2.1.2 Phases $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$	60
2.2 Nombre n de molécules d'eau	62
3. Bandes de vibration des HDL	63
3.1 Phases $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$	63
3.2 Phase hybride	65
3.3 Composites avec l'oxyde de graphène	65

3.3.1 Graphite et oxyde de graphène	65
3.3.2 Composites HDL@GOr	67
4. Morphologie	68
4.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	68
4.1.1 Phases $(Co_xNi_{1-x})_2Al-NO_3$	68
4.1.2 Phase $Co^{II}Co^{III}$	70
4.1.3 Carbones et composites.....	71
4.2 Microscopie Electronique à Transmission (MET)	73
5. Conclusion	74
Chapitre III : Analyse structurale et étude de l'ordre local	77
1. Diffraction des Rayons X	78
1.1 Phases coprécipitées	78
1.1.1 Phases $M^{II}Al$ et $M^{II}Fe$	78
1.1.2 Phases $(Co_xNi_{1-x})_2Al-NO_3$	80
1.1.3 Comparaison Co_2Al-NO_3/Co_2Al-CO_3	83
1.2 Phases $Co^{II}Co^{III}-CO_3$	84
1.2.1 Synthèse sous air	84
1.2.2 Synthèse sous O_2	85
1.3 Hybride $Co_2Al-ABTS$	86
1.4 Composites HDL@GOr	87
1.4.1 Graphite et GOr	87
1.4.2 $(Co_xNi_{1-x})_2Al-NO_3@GOr$	88
1.4.3 $Co^{II}Co^{III}-CO_3@GOr$	90
1.4.4 $Co_2Al-ABTS@GOr$	91
2. Etude de l'ordre local	92
2.1 Spectroscopie de Photoelectrons X (XPS)	92
2.2 Spectroscopie d'Absorption X (EXAFS/XANES)	93
2.3 Fonction de Distribution de Paires (PDF)	96
2.3.1 Phases $(Co_xNi_{1-x})_2Al-NO_3$	96
2.3.2 Phase $Co^{II}Co^{III}-CO_3$ oxydée à l'air	98
3. Conclusion	100
Chapitre IV : Propriétés électrochimiques	101
1. Introduction	102
2. Voltamétrie Cyclique (CV)	102
2.1 Effet de la nature du métal 3d	102
2.1.1 Phases $M^{II}Al$	103
2.1.2 Phases $M^{II}Fe$	104
2.1.3 Phases CoM^{III}	105
2.2 Effet de la nature de l'anion :	107
2.3 Phases $(Co_xNi_{1-x})_2Al-NO_3$	108
2.3.1 Effet de la variation de x	108
2.3.2 Etude de la perméabilité des films	110
2.4 Phases $Co^{II}Co^{III}-CO_3$	112
2.4.1 Oxydation à l'air	112
2.4.2 Oxydation à l' O_2	112
2.5 Composites HDL@GOr	113
2.5.1 Composites HDL@10%GOr.....	113
2.5.2 Effet du pourcentage de GOr	115

2.6 Hybride Co ₂ Al-ABTS et son composite	116
3. Spectroscopie d'Impédance Complexe (EIS)	117
3.1 Effet de la nature du métal 3d	117
3.2 Phases (Co _x Ni _{1-x}) ₂ Al-NO ₃	119
3.3 Phases Co ^{II} Co ^{III} -CO ₃	120
3.4 Composites HDL@GOr	122
3.5 Hybride Co ₂ Al-ABTS	123
4. Effet de la structure et de l'électrolyte	124
4.1 Effet du pH	125
4.2 Effet de la nature de l'électrolyte	126
4.2.1 Etude des voltammogrammes de (Co _x Ni _{1-x}) ₂ Al-NO ₃	126
4.2.2 Etude des voltammogrammes des composites	127
4.2.3 Etude des spectres d'impédance	129
4.2.4 DRX, IRTF et EDX	130
4.3 Influence de la distance intercationique	133
5. Evolution des matériaux en cours et après analyse électrochimique	134
5.1 Evolution du taux de Co ^{III}	134
5.2 Evolution structurale en cours de cyclage : couplage DRX/CV	138
6. Conclusion	141
Chapitre V: Applications électrochimiques potentielles	143
1. Application en tant que matériau d'électrode de supercondensateur	144
1.1 Etude galvanostatique des propriétés capacitives	144
1.1.1 Phases (Co _x Ni _{1-x}) ₂ Al-NO ₃	145
1.1.2 Phase Co ₂ Al: effet de la nature de l'anion	147
1.1.3 Phases au Co: effet de la nature du métal trivalent	147
1.1.4 Phases Co ^{II} Co ^{III} -CO ₃ : effet de la méthode de synthèse	148
1.1.5 Phases Co ^{II} Co ^{III} -CO ₃ : effet de l'ajout de 10% de GOr	150
1.2 Performances: Diagrammes de Ragone	151
1.3 Stabilité de la performance lors du cyclage	152
2. Applications comme matériau de biolélectrodes	153
2.1 Biocathodes à O ₂	154
2.1.1 Principe de fonctionnement d'une biocathode	154
2.1.2 Bilirubine oxydase	155
2.1.3 Laccase	158
2.2 Bioanode	159
2.2.1 Principe de fonctionnement de la bioanode	159
2.2.2 Elaboration d'un capteur à NADH	160
2.2.3 Bioanode à Lactate Deshydrogénase	162
3. Conclusion	163
Conclusion générale	165
Partie expérimentale	169
Annexes	179
Références	191

Introduction générale

Depuis les années 2010, le nombre de publications s'intéressant aux matériaux de type hydroxydes de métaux et à leurs propriétés électrochimiques pour des applications dans le domaine de la production ou du stockage de l'énergie a explosé. Parmi ces matériaux, les Hydroxydes Doubles Lamellaires ou HDL ont été fréquemment proposés du fait de leur synthèse par chimie douce peu polluante et permettant un contrôle aisé de leur composition et de leurs propriétés physico-chimiques associées.

L'inconvénient principal rencontré dans le cas de ces applications a été la faible conductivité électronique des HDL qui sont des matériaux de type argile et pour la plupart isolants. C'est cette propriété conductrice qu'il est alors nécessaire d'améliorer par l'incorporation de cations métalliques redox dans les feuillets, par l'intercalation de molécules électro-actives dans l'espace inter-foliaire et par l'association avec des percolants électriques de type nanocarbones. Le premier chapitre de cette thèse sera donc dédié à une étude bibliographique des différentes études déjà rapportées dans la littérature et ayant montré des possibilités d'amélioration des propriétés électrochimiques de ces matériaux. Dans les autres chapitres seront présentées, pas à pas, la synthèse de nouveaux HDL électroactifs et de leurs composites constitués de graphène, puis leurs différentes caractérisations pour arriver enfin aux applications potentielles pour le stockage de l'énergie, comme supercondensateurs ou précurseurs de biopiles.

Nous avons ainsi, dans un premier temps, cherché à trouver quelles étaient les combinaisons de métaux dans le feuillet permettant d'avoir la meilleure réponse électrochimique. Nous avons donc testé les différentes combinaisons entre d'un côté les espèces divalentes Co^{2+} et Ni^{2+} et les espèces trivalentes Al^{3+} , Fe^{3+} et Co^{3+} en utilisant deux voies de synthèse différentes : la méthode classique de coprécipitation et la méthode de synthèse topochimique par oxydation sous air ou sous oxygène. L'association de ces composés HDL avec des percolants électroniques de type graphène a permis d'obtenir des composites aux propriétés électrochimiques intéressantes tout comme l'intercalation de médiateurs redox entre leurs feuillets. Ces différentes voies de synthèse ainsi que la caractérisation physico-chimique en termes de composition et de morphologie des matériaux obtenus seront développées dans le chapitre II.

La caractérisation structurale développée dans le chapitre III nous a permis de mieux comprendre l'organisation de ces matériaux ayant parfois des compositions chimiques et plus particulièrement des répartitions relatives cationiques intrafeuille inhabituelles pour des HDL. L'association de la Diffraction de Rayons X avec des techniques de caractérisation de l'ordre local comme la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS), la Spectroscopie d'Absorption de Rayons X (XAS) et l'étude de la Fonction de Distribution de Paires (PDF) nous ont permis de caractériser les composés à diverses échelles et en séparant l'analyse du « bulk » et de la surface.

L'étude des propriétés électrochimiques des phases HDL a ensuite été réalisée par Voltammétrie Cyclique (CV) et Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) et sera développée dans le chapitre IV. Différentes possibilités ont été envisagées pour pouvoir améliorer ces propriétés en jouant sur la composition des matériaux bien sûr mais aussi sur la nature de l'électrolyte ou encore sur le pH du milieu. L'évolution de la structure des matériaux lors de divers traitements électrochimiques a également été analysée en essayant de coupler *operando* DRX et CV.

La dernière partie de ce travail développée dans le chapitre V concerne les diverses applications possibles des phases HDL conductrices. Deux cas ont alors été envisagés : l'utilisation des propriétés pseudocapacitives de phases HDL mono-, bi- ou trimétalliques pour élaborer des électrodes de supercondensateur et d'autre part l'emploi des phases hybrides HDL-molécule redox en tant que matériaux d'électrode pour le développement de biopiles. Des bioélectrodes ont pu être mises en forme par immobilisation d'enzymes sur les matériaux HDL et mélange avec des biopolymères chargés comme le chitosan, les alginates ou encore le carraghénane afin d'augmenter la cohésion entre les différents composants en présence.

Une conclusion générale et la présentation des perspectives possibles offertes par ce travail seront finalement présentées.

Chapitre I :

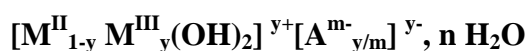
**Améliorations du
comportement électrochimique
des HDL :**

Etude bibliographique

1. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires

1.1 Composition chimique des Hydroxydes Doubles Lamellaires

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) sont des composés aussi appelés argiles anioniques du fait des possibilités d'échange d'anions qu'ils possèdent. Même si certains HDL sont naturellement présents dans l'environnement comme l'Hydrotalcite $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ou encore la Pyroaurite $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, la plupart sont des matériaux de synthèse (Tableau 1). Ils sont constitués de feuillets d'hydroxydes métalliques de type $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans lesquels une partie des cations divalents M^{II} a été substituée par des cations trivalents M^{III} ce qui induit un excès de charges positives des feuillets. Cet excès de charges va être compensé par la présence d'anions $\text{A}^{\text{m-}}$ dans l'espace interlamellaire (Figure 1) ^[1]. Le taux de substitution $\text{M}^{\text{II}} \rightarrow \text{M}^{\text{III}}$ noté y pouvant être facilement contrôlé lors de la synthèse des matériaux, le nombre d'anions intercalés et donc la capacité d'échange anionique (CEA) des HDL peut être contrôlée. La composition des feuillets associée à la présence d'espèces chargée négativement donne ainsi la formule générale suivante pour les matériaux HDL :



Pour des raisons de commodité, les phases HDL seront par la suite notées par les abréviations $\text{M}^{\text{II}}_z\text{M}^{\text{III}}_{1-z}\text{-A}$ ou plus simplement $\text{M}^{\text{II}}_z\text{M}^{\text{III}}$ où $z = \text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} = (1-y)/y$. Il existe un grand nombre de composés liés au nombre important de combinaisons pouvant être employées, les cations divalents les plus courants étant Mg^{II} , Zn^{II} , Cu^{II} , Co^{II} ou encore Ni^{II} alors que les trivalents sont Al^{III} , Fe^{III} ou encore Cr^{III} . Des associations de type monovalent/trivalent ont aussi été rapportées dans le cas de Li^{I} et Al^{III} ^[2] ou encore quadrivalent/divalent dans le cas de Zn^{II} et Ti^{IV} ^[3] ou encore Ni^{II} et Ti^{IV} ^[4]. Les différentes associations cationiques naturelles ou synthétiques sont présentées dans le Tableau 1. Il est aussi possible de synthétiser des composés HDL dont la composition comprend plusieurs cations divalents ou plusieurs trivalents. On parle alors de phases HDL mixtes.

Les anions eux aussi sont très divers ^[5]. Il peut s'agir d'anions monovalents ou divalents, d'espèces organiques ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$, CH_3COO^-) ou inorganiques (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ou Cl^-), de polymères chargés ramifiés ou non (polyacrylate, polystyrène sulfonate), de molécules photo-

actives (colorants), molécules électro-actives (médiaeurs redox), de polyoxométalates ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) ... Dans le cas d'espèces organiques, les matériaux obtenus sont alors des matériaux hybrides organique/inorganique dans lesquels les liaisons de l'espèce intercalée avec les feuillets peuvent être plus ou moins fortes, ioniques, physiques ou même covalentes (greffage) ce qui donne des hybrides de type I ou II. Toutes ces combinaisons font des HDL des matériaux « à la demande » c'est-à-dire qu'il est possible de modifier leurs propriétés physico-chimiques en fonction de l'application visée.

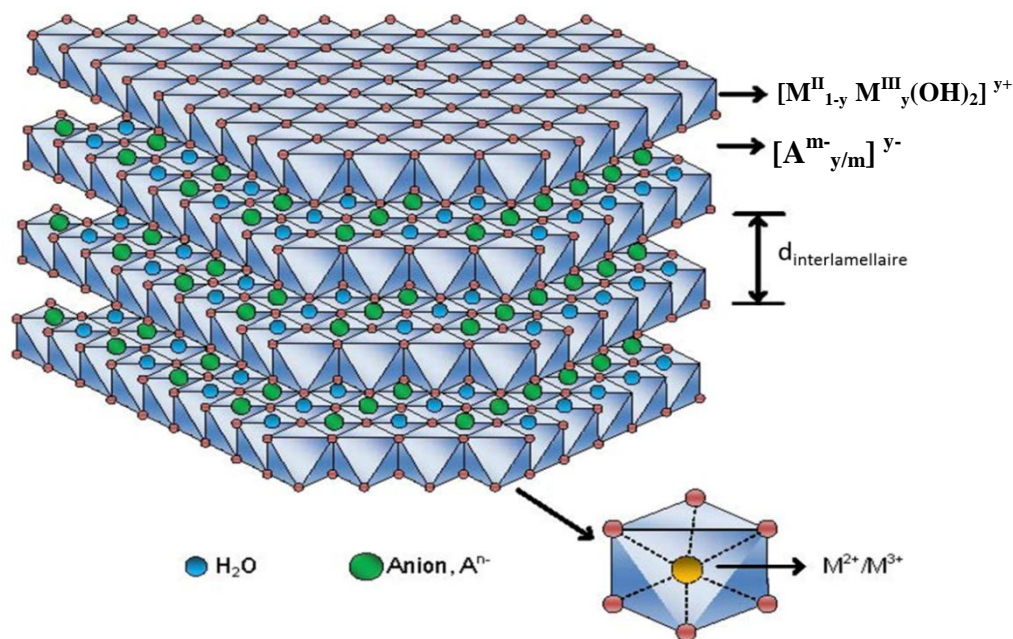


Figure 1: Structure d'un Hydroxyde Double Lamellaire ^[6]

Tableau 1: Différentes combinaisons cationiques possibles au sein des phases HDL ^[1, 7] (cases bleues : phases présentes à l'état naturel, cases noires : phases synthétiques obtenues par coprécipitation et cases rouges : phases synthétiques obtenues par d'autres voies de synthèse ^[8]).

	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Li^{+}
Al^{3+}	Hydrotalcite	Caresite		Takovite	Woodwardite	Zinccagnaite	Hydrocalumite	Charmarite	
Fe^{3+}	Pyroaurite	Fougerite		Reevesite					
Co^{3+}				Comblainite					
Ni^{3+}				Jamborite					
Cr^{3+}	Woodallite								
Mn^{3+}	Desautelsite								
Ga^{3+}									
In^{3+}									
Ti^{4+}									

1.2 Synthèses des HDL ^[9]

Les développements récents dans le contrôle des conditions d'élaboration et de nanostructuration des phases HDL permettent de moduler à souhait la composition et la morphologie des HDL, ce qui ouvre de larges perspectives pour des champs d'applications diverses. Parmi ces diverses voies de synthèse, celles qui ont été employées pour obtenir des HDL avec des propriétés électrochimiques intéressantes sont :

- **Coprécipitation**

Méthode classique d'obtention des phases HDL qui sera développée plus amplement dans le chapitre II et qui consiste à faire précipiter un mélange de sels de métaux divalents et trivalents dans des proportions choisies et à un pH prédéfini et constant. Un temps de mûrissement permettant d'augmenter la cristallinité des particules obtenues peut être appliqué entre l'étape d'addition et la récupération du solide par centrifugation.

Une méthode particulière appelée en anglais « Separate Nucleation and Ageing Step » (SNAS), que l'on peut traduire méthode de « nucléation et mûrissement séparés », consiste à effectuer une coprécipitation très rapide des HDL et à récupérer le solide pour le faire mûrir dans d'autres conditions. Ceci permet d'éviter la nucléation et les processus d'Ostwald durant l'étape de mûrissement.

- **Réaction d'échange**

Cette méthode utilise des réactions d'échanges d'anions en partant d'un précurseur HDL intercalé par un anion ayant peu d'affinités avec les feuillets (nitrate, chlorure, ...) que l'on met en contact avec une solution contenant l'anion que l'on souhaite intercaler. La concentration en anion (en excès par rapport à la Capacité d'Echange Anionique (CEA)) et les temps de réaction sont variables d'un anion à l'autre.

- **Base retard**

Cette méthode est principalement choisie dans le but d'obtenir des particules de dimensions importantes qui peuvent aller jusqu'au micron. En général, la méthode de synthèse base retard utilise la réaction d'hydrolyse de l'urée ou de la diurée pour une libération lente d'ions CO_3^{2-}

qui vont conférer un pH basique au milieu réactionnel et provoquer la précipitation de l'HDL.

- **Topochimique**

La synthèse par voie topochimique procède par oxydation d'une partie des cations présents dans une structure solide précurseur (hydroxyde, oxyde) déjà formée sans modification de cette dernière et permettant d'accéder à des phases HDL monométalliques. Les oxydants peuvent être gazeux (O_2 , air ^[10]) ou encore liquides (H_2O_2 , Br_2 ^[11]).

- **Electrodéposition**

La synthèse par voie électrochimique des phases HDL ^[12] procède par application d'un potentiel négatif à une solution de sels de métaux divalents et trivalents contenant des anions nitrate. Ceci va provoquer la réduction de ces derniers en anion nitrite et de l'eau en ions OH^- , induisant une augmentation locale du pH à l'électrode et donc la précipitation de la phase HDL.

1.3 Structure des phases HDL

La structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires dérive de celle des hydroxydes simples de type brucite. Elle est constituée d'un empilement de feuillets d'octaèdres (Figure 1) contenant un cation métallique en leur centre ainsi que six groupements hydroxydes OH^- situés aux sommets. L'empilement des feuillets peut être de type 3R (ABCABC rhomboédrique) ou 2H (ABABAB hexagonal). Le groupe d'espace des phases HDL est donc classiquement R-3m ^[13] sauf dans le cas particulier de phases $CaAl$ par exemple qui cristallisent dans un groupe P-3c1 ^[14] ou $LiAl_2$ en P6/mm ^[15]. Le paramètre de maille a va être ainsi directement relié à la distance entre les cations métalliques à l'intérieur du feuillet et à la distance entre les plans (110) selon la relation $a = 2.d_{110}$. Le paramètre de maille c va être, lui, lié à l'empilement des feuillets et donc à la nature de l'anion intercalé. C'est le paramètre qui va permettre de vérifier la nature de l'anion présent dans l'espace interlamellaire, chaque anion donnant une distance interlamellaire qui lui est propre. La technique de caractérisation propre à la détermination de cette structure est la Diffraction de Rayons X sur poudre. Les diffractogrammes X des HDL vont ainsi pouvoir être séparés en plusieurs domaines :

1. La région des bas angles ($<30^\circ 2\theta$) qui contient les pics de diffraction des plans (00*l*) dont la position dépend de la nature de l'anion intercalé et qui permet d'accéder au paramètre de maille *c* et à la distance interlamellaire;
2. La région des grands angles ($> 55^\circ 2\theta$) qui contient les réflexions des plans (*hk*0) et (*hkl*) caractéristiques des plans d'hydroxydes métalliques et qui permet d'accéder au paramètre de maille *a* et à la distance cation-cation;
3. La région des angles intermédiaires ($30-55^\circ 2\theta$) qui contient les réflexions des plans (*h*0*l*) et (0*kl*) dont les positions dépendent du polytype (3R ou 2H).

Les mailles qui peuvent être employées pour décrire les feuillets HDL sont présentées dans la figure 2.

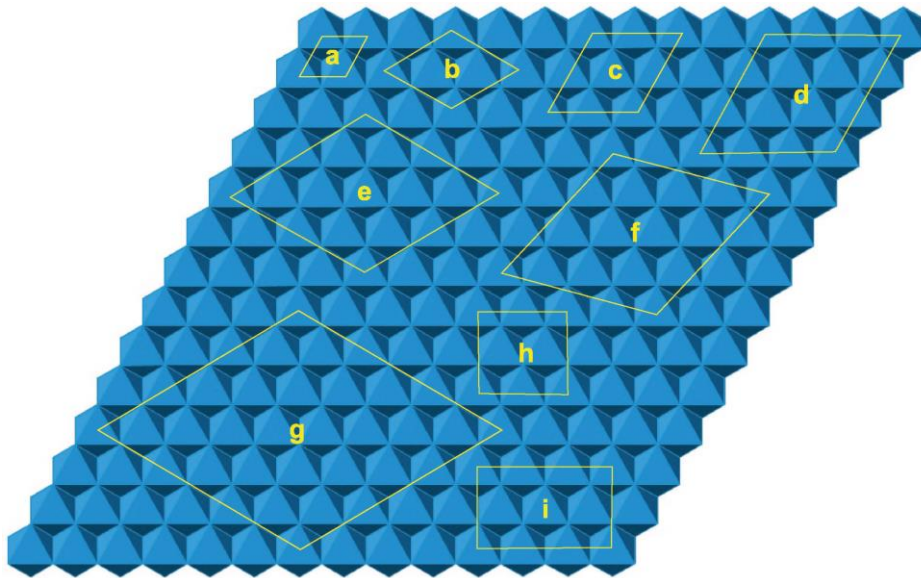


Figure 2: Feuillet d'octaédres de type brucitique montrant les mailles des surstructures connues du groupe hydrotalcite dans le plan *xy*. Les mailles pseudo-hexagonales sont (a) 1x1 ; (b) $\sqrt{3}x\sqrt{3}$; (c) 2x2; (d) 3x3; (e) $2\sqrt{3}x2\sqrt{3}$; (f) $\sqrt{13}x\sqrt{13}$; (g) $3\sqrt{3}x3\sqrt{3}$. Les mailles orthogonales sont (h) $\sqrt{3}x2$; (i) $\sqrt{3}x3$ [8].

Outre la possibilité offerte par la DRX d'avoir une idée de la structure globale des HDL au niveau de leur maille élémentaire, il est possible d'analyser la structure à une échelle plus locale par des techniques d'analyse comme la Spectroscopie d'Absorption de Rayons X (XAS) ou encore en étudiant la Fonction de Distribution de Paires (PDF). Ces deux techniques, présentées plus en détail en annexe, utilisent des rayonnements de plus haute énergie que les tubes à rayons X classiques. Elles permettent de regarder l'environnement local des cations dans les feuillets HDL afin de connaître les distances qui existent entre deux atomes métalliques voisins ou encore entre le centre d'un octaèdre du feuillet et ses sommets. Leroux

et al. ^[16] se sont par exemple intéressés à la variation de l'environnement local d'un atome de Co dans une structure HDL CoAl en faisant varier le rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$.

Une dernière technique, nommée la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS), a permis de regarder l'état d'oxydation moyen des espèces à l'extrême surface du matériau, sur les toutes premières couches atomiques. Le couplage de toutes ces analyses va permettre d'avoir une idée de la structure et de l'évolution du matériau à plusieurs échelles et en observant les possibles effets de surface.

1.4 Applications électrochimiques des HDL

Le but de ce paragraphe n'est pas de donner une liste exhaustive des possibles applications mais plutôt de montrer quelques exemples d'applications diverses pour lesquelles les phases HDL ont été proposées avant de nous concentrer sur les applications électrochimiques qui sont celles visées par ce travail. Toutes ces applications, qu'elles soient potentielles ou déjà mises en œuvre dépendent de la composition chimique, de la structure et de la morphologie et des propriétés qu'elles confèrent au matériau. Les HDL sont ainsi utilisés pour diverses applications décrites dans plusieurs articles de revues, comme par exemple :

- **La remédiation et le piégeage de polluants** ^[17]:

Les propriétés d'échange des HDL permettent en effet de piéger des molécules présentes dans l'environnement que ce soit des pesticides comme par exemple le glyphosate ou d'autres herbicides.

- **La catalyse de réactions chimiques ou le support de catalyseur** ^[18] :

L'utilisation de composés HDL a été proposée dans des domaines très divers comme les réactions de chimie organique, la production de biocarburant, la production d'hydrogène ou encore la synthèse de nanotubes de carbone.

- **L'insertion de charges réactives dans les polymères** ^[16, 19, 20] :

Les HDL sont en particulier utilisés comme charge dans le PVC, le PMMA ou encore le PS et le PVA afin d'amener des propriétés de retard au feu. Ils sont aussi de plus en plus couramment employés dans les revêtements automobiles et aéronautiques pour apporter des propriétés antichocs et anticorrosion.

- **La vectorisation et la libération contrôlée de molécules médicamenteuses** ^[21, 22] :

Dans le domaine biomédical, les HDL ont été proposés comme vecteurs de médicaments pour le traitement de maladies cardiovasculaires, des molécules comme le Voltaren® ou enfin des portions de gènes, par exemple.

- **L'élaboration d'électrodes** ^[23] :

En modulant leur composition chimique et leur morphologie, il est possible de faire apparaître des propriétés électrochimiques intéressantes laissant envisager leur utilisation en tant que matériau ou précurseur de matériau d'électrode. Ces applications étant l'un des objectifs de cette thèse, deux exemples particuliers vont être présentés ici : les supercondensateurs et les biopiles.

1.4.1 Stockage de l'énergie : supercondensateurs

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie électrique constitués de deux électrodes, généralement identiques, séparées par un électrolyte ^[24]. Celles-ci sont souvent élaborées à partir de carbone activé ou poreux afin de pouvoir fournir une surface spécifique élevée. Le principe général de fonctionnement des supercondensateurs repose sur la formation d'une double couche électrochimique à l'interface d'un électrolyte et de ces électrodes. C'est donc pour cette raison que des matériaux présentant une grande surface spécifique doivent être employés. L'application d'une différence de potentiel aux bornes du dispositif complet entraîne le stockage électrostatique de charges aux deux interfaces électrode-électrolyte qui se comportent comme deux condensateurs en série. Le système restitue la charge accumulée avec une excellente efficacité et pendant un très grand nombre de cycles.

La réponse électrique des supercondensateurs s'apparente à celle des condensateurs : ils sont capables de délivrer des densités de courant importantes pendant des temps assez courts (forte puissance). Pour un volume équivalent, ils stockent de 20 à 50 fois moins d'énergie électrique que les accumulateurs, mais environ 100 fois plus que les condensateurs diélectriques usuels, d'où leur appellation de « supercondensateurs » et leur vocation de générateur secondaire. Les performances de ces matériaux peuvent être décrites à l'aide des diagrammes de Ragone ^[25] qui représentent la densité de puissance en fonction de la densité d'énergie (Figure 3).

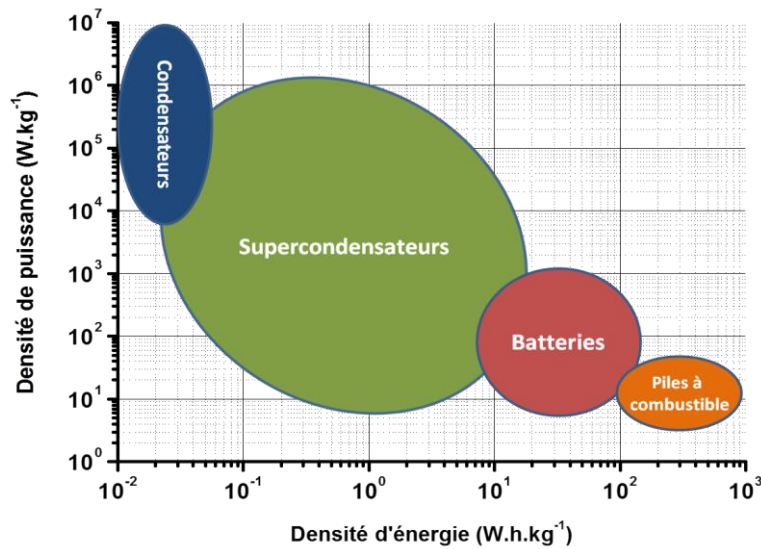


Figure 3: Diagramme de Ragone représentant la densité de puissance en fonction de la densité d'énergie fournies par le matériau.

Leur développement est motivé par des utilisations spécifiques dans lesquelles le compromis énergie-puissance est mieux satisfait que par les seuls accumulateurs ou condensateurs. En fait, ces supercondensateurs se présentent souvent comme des auxiliaires des condensateurs, accumulateurs ou même piles à combustible dans des montages hybrides où chaque dispositif est amené à jouer un rôle complémentaire. Tel est le cas du véhicule électrique où la traction serait assurée par des accumulateurs, tandis que le démarrage, l'accélération et d'autres opérations ponctuelles bénéficieraient de l'apport de puissance des supercondensateurs qui pourraient être rechargés lors du freinage. De façon générale, l'association d'un supercondensateur avec un accumulateur doit permettre au premier d'avoir un rôle de filtrage des demandes de puissance, augmentant ainsi les potentialités du second en matière d'énergie.

Outre le stockage électrostatique des charges sous forme de double couche proposé par les dérivés de carbone, depuis quelques années, d'autres matériaux pouvant stocker l'énergie par des processus faradiques d'oxydo-réduction ont été étudiés comme électrode positive de supercondensateurs : on parle alors de pseudocapacité (Figure 4). Les matériaux employés dans ce cas sont des oxydes de métaux comme le manganèse ^[26], le cobalt ^[27], le ruthénium ^[28] ou encore le tantale ^[29] ou bien des hydroxydes de nickel ^[30-32] ou de cobalt ^[33-35] par exemple. Leur association avec une électrode de carbone employée comme électrode négative donne alors ce que l'on appelle des supercondensateurs asymétriques ^[30] par opposition aux condensateurs symétriques composés de deux électrodes identiques. Le problème principal est que les oxydes de métaux sont souvent assez coûteux, difficiles à synthétiser et que les

processus faradiques mis en jeu ne sont pas toujours réversibles contrairement au stockage en double couche.

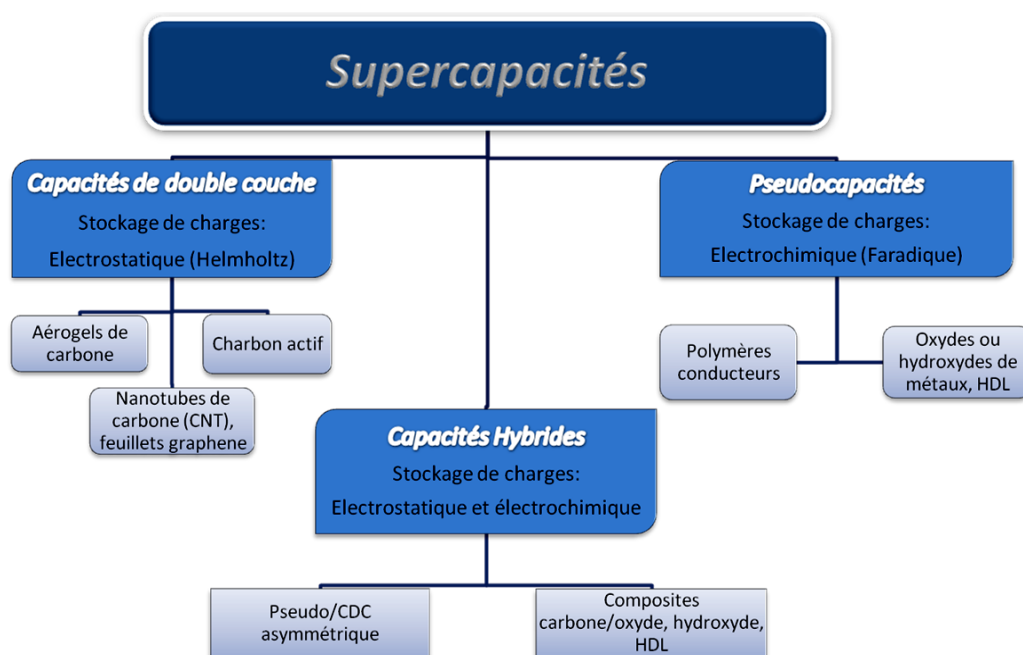


Figure 4: Représentation des différentes formes de stockage électrochimique de l'énergie.

Expérimentalement, la figure 5 illustre la différence de comportement entre un système purement capacitif (A et C) et pseudo capacitif (B et D). Les performances de ces matériaux sont exprimées au travers de leurs capacitances de charge et de décharge pouvant être calculées à partir des courbes de voltammétrie cyclique ou, plus couramment, par la technique de cyclage galvanostatique (Figure 5C et D) à l'aide de la formule :

$$C = I \cdot \Delta t / m \cdot \Delta V = Q / m \cdot \Delta V$$

avec C la capacitance en $F \cdot g^{-1}$, I/m la densité de courant en $A \cdot g^{-1}$, Δt l'intervalle de temps de charge ou de décharge en s, et ΔV la fenêtre de potentiel de l'analyse en V. $Q = I \cdot \Delta t$ représente la charge en C et est déterminée par intégration des pics d'oxydation et de réduction sur les courbes de CV (Figure 5A et B).

Les HDL, qui sont des composés obtenus par des méthodes de chimie douce faciles à mettre en œuvre et pouvant posséder des propriétés redox intéressantes, semblent donc être une bonne alternative pour permettre le stockage pseudocapacitif de l'énergie dans les supercondensateurs. Un état de l'art plus précis des capacitances des matériaux HDL qui ont déjà été rapportés pour de telles applications sera réalisé dans les prochains paragraphes.

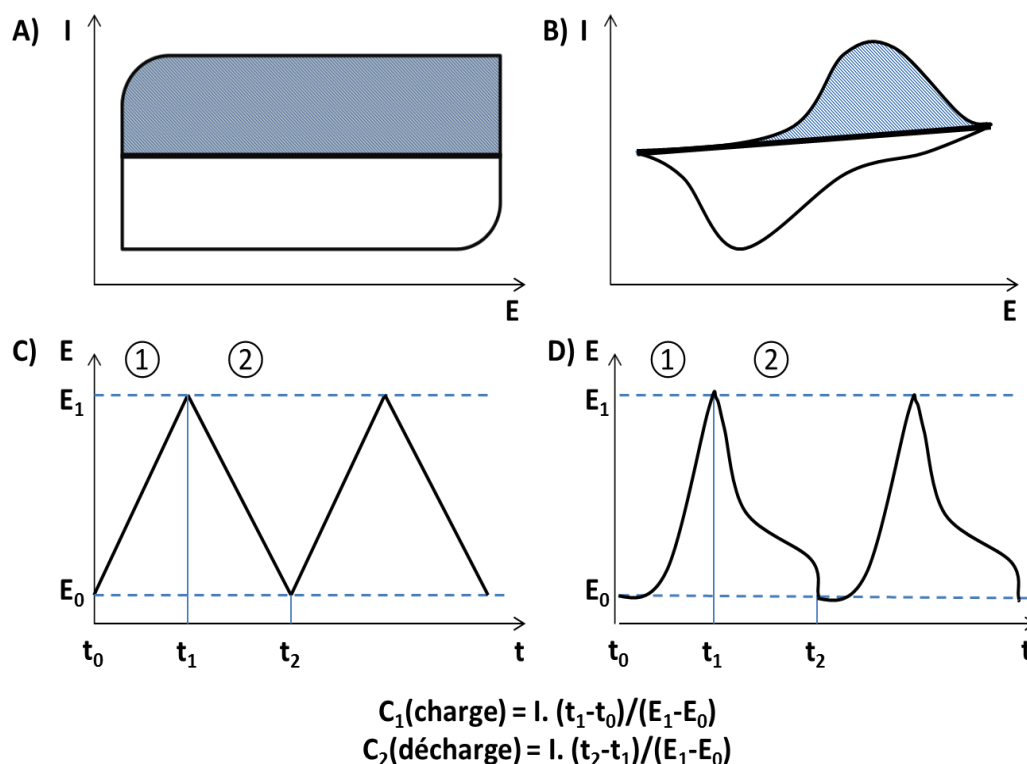


Figure 5: Allures des voltammogrammes et des courbes galvanostatiques pour un matériau ayant un comportement purement capacitif (A, C) et pseudocapacitif (B, D). La partie colorée en bleu sur les voltammogrammes représente l'aire sous la courbe du pic d'oxydation correspondant à la charge anodique du matériau.

1.4.2 Biopiles

Par analogie avec les piles à combustible qui permettent d'obtenir de l'électricité à partir de carburant comme l'hydrogène ou le méthanol, d'autres dispositifs alternatifs s'inspirent des mécanismes développés dans le monde biologique: les biopiles enzymatiques et bactériennes. La catalyse est alors assurée par des enzymes ou des micro-organismes. Du courant électrique est ainsi produit à partir de l'oxydation de sucres, d'alcools ou d'autres molécules oxydables et même de l'hydrogène à l'anode associée à la réduction de l'oxygène à la cathode ^[36].

Le schéma général de fonctionnement d'une biopile enzymatique est présenté dans la figure 6A où une réaction d'oxydation est catalysée par une enzyme 1 à l'anode et la réduction du substrat se produit à la cathode grâce à une enzyme 2. A quelques exceptions près, les matériaux d'électrode généralement utilisés pour immobiliser les enzymes ne permettent pas la connexion directe entre l'enzyme et l'électrode. Un médiateur redox sert alors d'intermédiaire pour faciliter ce transfert d'électrons. La force électromotrice de la pile ne dépendra donc plus du potentiel absolu des comburants et combustibles, ni de celui des enzymes mais bien des médiateurs redox utilisés (Figure 6A). Le choix du médiateur devient alors primordial pour

l'efficacité de la biopile. Pour assurer leur fonctionnement, il est nécessaire de co-immobiliser les enzymes et les médiateurs redox à la surface de l'électrode afin de maintenir la stabilité de la biopile dans le temps et de favoriser l'efficacité de la connexion Enzyme-Médiateur redox-Electrode. Les paramètres caractéristiques de la biopile et notamment la puissance sont représentés sur les figures 6B, C et D.

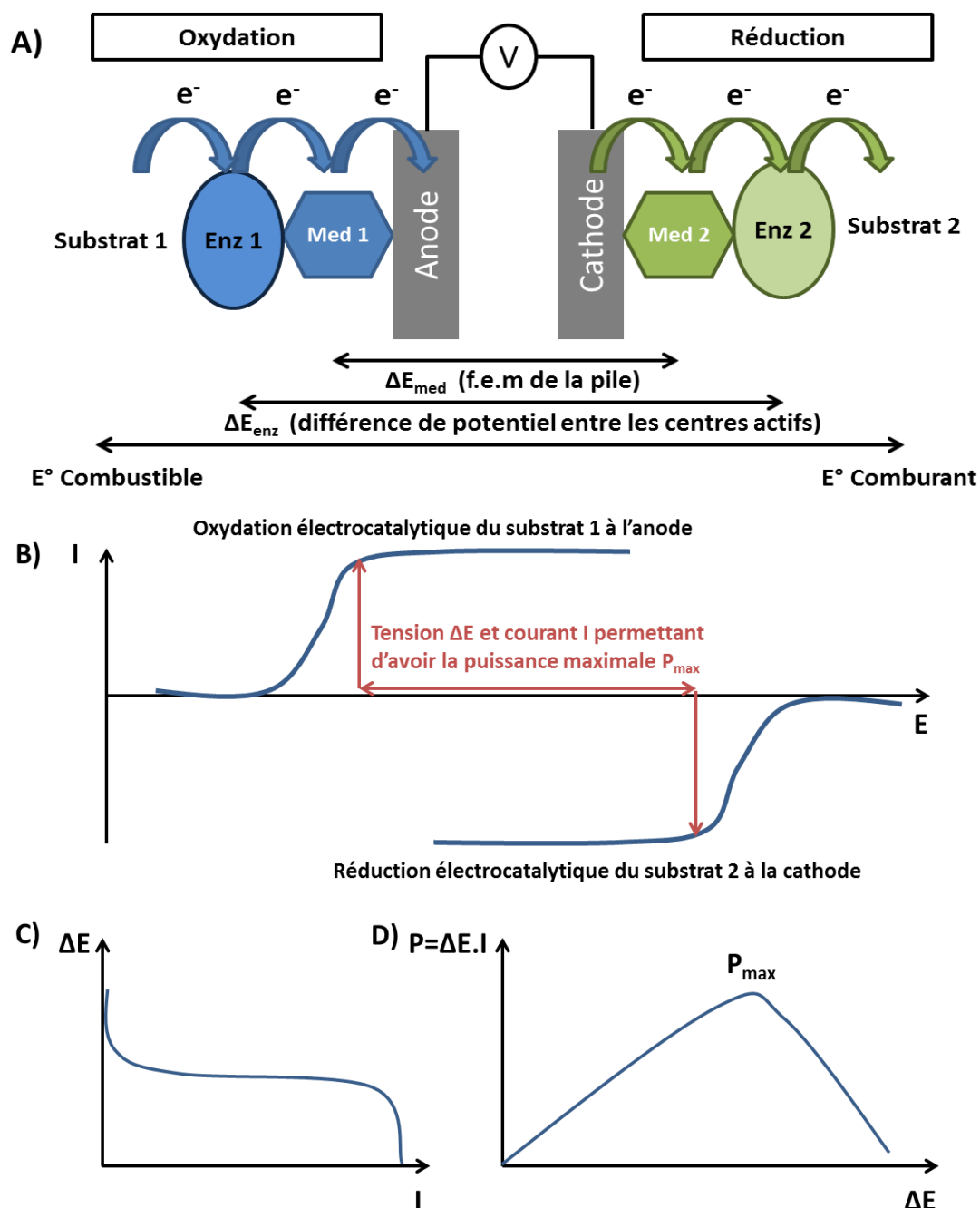


Figure 6: Représentation A) du fonctionnement d'une biopile et ses paramètres caractéristiques : B) Electrocatalyses des réactions d'oxydation et de réduction à l'anode et à la cathode, C) Evolution de la tension de cellule ΔE en fonction du courant I et D) Evolution de la puissance P de la biopile en fonction de la tension ΔE .

De nombreux exemples de biopiles glucose/O₂ sont décrits dans la littérature ^[37-39]. La plupart des systèmes reposent sur l'oxydation du glucose par l'enzyme glucose oxydase associée à un médiateur (ferrocène, ferrocyanure, complexe organométallique...). La réduction enzymatique de l'oxygène à la cathode est assurée soit par la bilirubine oxydase, soit par la laccase associée à des médiateurs comme le 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonate (ABTS) par exemple. Compte tenu des faibles puissances délivrées (de l'ordre mW.cm⁻²), la miniaturisation de ces systèmes est surtout envisagée pour permettre leur utilisation comme source d'énergie alimentant des microsystemes, des capteurs, voire des dispositifs implantables.

Les HDL vont pouvoir dans ce cas-là être de bons candidats pour permettre l'immobilisation de l'enzyme par adsorption de celle-ci sur sa surface chargée. De plus, ils vont permettre, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, d'intercaler le médiateur redox entre leurs feuillets et donc faciliter le transfert des électrons produits ou consommés par la réaction enzymatique jusqu'à l'électrode.

2. Améliorations des propriétés électrochimiques des HDL

Le principal enjeu de ce travail est ainsi de trouver des solutions afin de pouvoir augmenter les propriétés électrochimiques des matériaux HDL dans le but de développer ces nouvelles applications en tant que matériaux d'électrodes pour le stockage ou la transformation de l'énergie électrique. Les différentes approches proposées dans la littérature peuvent être résumées en trois aspects (Figure 7).

- La première consiste à insérer directement des cations métalliques qui possèdent des propriétés redox dans les feuillets HDL. Il s'agit de cations de métaux de transition comme Co, Ni, Mn ou encore Fe.
- La deuxième consiste à élaborer des composites en associant les matériaux HDL conducteurs avec des percolants électroniques de type nanotubes de carbone, feuillets graphène ou encore oxydes de métaux comme la birnessite δ -MnO₂. Ceci est effectué dans le but de favoriser la circulation électronique inter particulaire au sein du matériau.

- La troisième consiste à permettre le transfert des électrons dans l'espace interlamellaire par intercalation d'une espèce électroactive chargée négativement nommée « médiateur redox ». Il s'agit soit de molécules organiques comme par exemple des anthraquinones sulfonate (AQS, AQDS), le 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzo-thiazoline-6-sulphonate (ABTS), l'indigocarmin ou des complexes de métaux comme les ferri/ferrocyanures, les dérivés du ferrocène, les porphyrines ou les phtalocyanines.
- Enfin l'association de ces trois approches peut être envisagée afin de créer un relais d'électrons tout au long du matériau par augmentation de la conductivité inter et intrafeuillets ainsi que de la conductivité inter-particulaire.

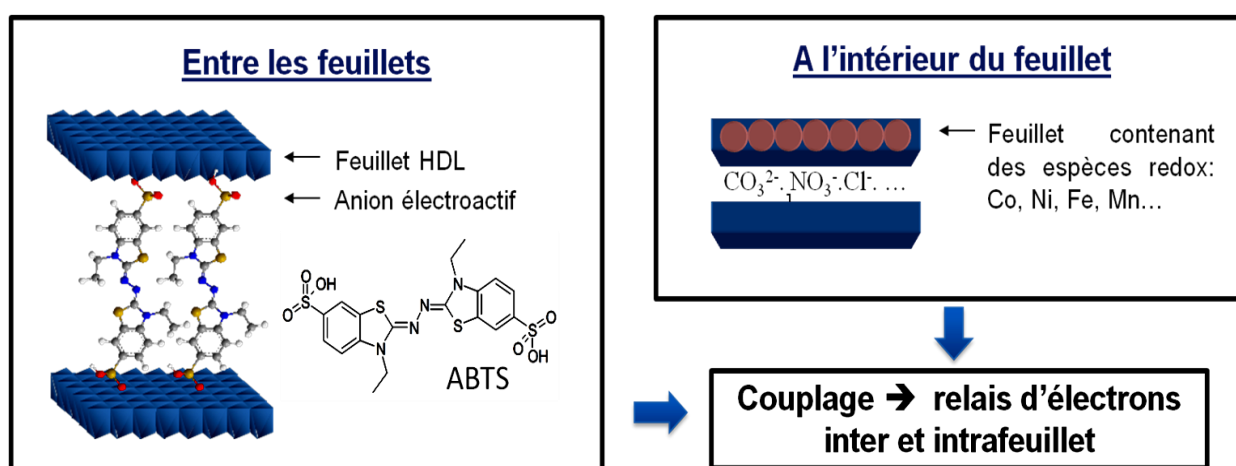


Figure 7: Stratégies d'élaboration de composés HDL électroactifs.

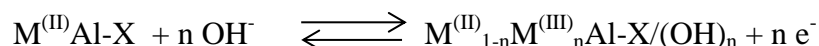
2.1 Utilisation de métaux de transition

La première approche envisagée pour générer des propriétés conductrices est donc d'insérer dans les feuillets HDL des cations métalliques pouvant être oxydés et réduits facilement. Contrairement aux phases HDL comme MgAl ou ZnAl qui sont isolantes, les métaux de transition du groupe d et plus particulièrement Co, Ni, Mn et Fe possèdent plusieurs degrés d'oxydation et peuvent s'oxyder et se réduire plus ou moins facilement et de façon réversible comme en témoigne leur potentiel redox standard (Tableau 2).

Tableau 2: Potentiels redox standards des différents métaux 3d.

Couple redox	E° (V/Electrode Normale à Hydrogène)
$\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$	2,56 ^[40]
$\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$	1,84 ^[41]
$\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$	1,51 ^[41]
$\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$	0,77 ^[41]

Pour les métaux divalents, la réaction électrochimique mise en jeu peut être écrite comme suit :



Le mécanisme redox est assez complexe car il implique à la fois un transfert d'électron et la neutralisation de la charge par l'insertion ou la désinsertion d'ions (insertion d'hydroxydes ou départ de protons). La réaction électrochimique est ainsi régie par un régime diffusionnel. Des mesures de microbalance à quartz ont permis de suivre ces phénomènes de prise/perte de masse du film lors de l'oxydation et de la réduction ^[42]. La nature de l'électrolyte joue aussi un rôle important sur ces phénomènes comme en témoigne l'électrochromisme de films HDL étudié dans différents électrolytes contenant différents complexes métalliques ^[43]. En général le comportement électrochimique des composés HDL est étudié en milieu alcalin fortement basique (KOH, NaOH,) par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique et leurs performances en tant que super-condensateurs sont déduites des mesures galvanostatiques.

2.1.1 Cobalt

Le cobalt a été très couramment employé au cours de ces dernières années dans les phases HDL afin de conférer des propriétés électrochimiques intéressantes. En effet, il est possible d'oxyder la forme Co^{2+} présente dans le matériau de départ en Co^{3+} en appliquant des potentiels assez faibles de l'ordre de 0,4 V/ECS (Electrode au Calomel Saturé) ^[44, 45]. Ainsi, la plupart de ces phases au cobalt ont été synthétisées et étudiées pour leurs propriétés pseudo-capacitives élevées. Les méthodes de synthèse employées dans ces cas-là ont été diverses comme résumé dans le tableau 3. Les capacitances obtenues à partir de ces différentes phases ou des Oxydes Doubles Lamellaires (ODL) résultant d'un traitement thermique permettant de les déshydrater, déshydroxyler et de faire partir l'anion intercalé, sont ainsi comparées.

Han et al. ^[46] ont poussé plus loin la mise en forme en réalisant un matériau cœur/coquille à base d'HDL CoAl et de poly(3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT). Dans ce cas-là, le cœur en phase HDL est entouré par un film de polymère conduisant à une capacité de 679 F.g⁻¹ avec une très bonne stabilité même après plus de 5000 cycles d'utilisation. Le dépôt d'un film mince de Pt à la surface des plaquettes d'une phase CoAl a, quant à lui, permis de faire passer la capacitance de 628 à 734 F.g⁻¹ ^[47]. Des travaux ont mis en évidence la possibilité

d'augmenter les propriétés capacitatives des phases HDL au cobalt par l'addition de médiateurs de type ferri et ferrocyanures dans la solution d'électrolyte. La capacité de charge dans ce cas-là a été portée de 200 à 500 F.g⁻¹ en ajoutant un mélange de [Fe(CN)₆]³⁻ et [Fe(CN)₆]⁴⁻ dans du KOH (1 M) [48]. L'addition de médiateur rédox dans l'électrolyte constitue une méthode d'amélioration des propriétés électrochimiques en jouant sur des facteurs externes au matériau. Cette stratégie sera plus amplement développée dans le paragraphe 2.3.3.

Tableau 3: Modes de synthèse, conditions d'analyse et capacitances obtenues pour les phases HDL au Co.

HDL ou ODL	Modes de synthèse	Milieu	Capacitances	Ref
Co₂Al-CO₃	Coprécipitation	KOH 0,1 M	400 F.g ⁻¹	[44]
Co₂Al-CO₃	Coprécipitation	KOH 6 M	77 F.g ⁻¹	[49]
Co₂Al (ODL)	SNAS + 160°C	KOH 6 M	684 F.g ⁻¹	[50]
Co₂Al-CO₃	Base retard	KOH 1M	192 F.g ⁻¹	[51]
Co₃Al-CO₃	SNAS	KOH 6 M	833 F.g ⁻¹	[52]
CoAl-CO₃	Coprécipitation	KOH 6 M	70 F.g ⁻¹	[53]
Co₃Al-NO₃	Electrodéposition	KOH 0,1 M	500 F.g ⁻¹	[54]
CoAl-CO₃	Base retard	KOH 6 M	704 F.g ⁻¹	[55]
CoAl-CO₃	Coprécipitation	NaOH 0,5 M	163 F.g ⁻¹	[56]
CoAl-CO₃	Base retard	KOH 2 M	628 F.g ⁻¹	[47]
Co₄Al-CO₃	Base retard	KOH 6 M	549 F.g ⁻¹	[57]

2.1.2 Nickel

Situé juste à la droite du cobalt dans la classification périodique et possédant donc une structure électronique proche (3d⁸ 4s² pour Ni et 3d⁷ 4s² pour Co), le nickel a, lui aussi, été couramment employé pour la synthèse de phases HDL électroactives. Son potentiel d'oxydation Ni²⁺/Ni³⁺ est un peu plus élevé que dans le cas du cobalt (autour de 0,7 V/ECS). Faour et al. [58] ont étudié les relations structure-morphologie-propriétés électrochimiques existant dans des phases HDL NiAl-CO₃ obtenues par des méthodes de synthèse différentes (Synthèse par acides aminés). Ces travaux ont mis en évidence une corrélation entre la

structure/microstructure et les propriétés électrochimiques des phases NiAl-HDL. Ainsi pour la même composition chimique, la morphologie des phases HDL ne semble pas entrer en jeu, par contre les défauts structuraux ont une influence importante. De façon générale, les propriétés capacitives rapportées sont souvent inférieures à celles rapportées pour les phases au cobalt. Toutefois, une capacitance de 701 F.g^{-1} a été obtenue avec une phase NiAl synthétisée par coprécipitation ^[59].

Les applications visées dans le cas des phases contenant du nickel sont donc, en général, moins basées sur des propriétés pseudo-capacitives, mais plus en électro-catalyse et en électro-analyse ^[23]. En effet, le nickel a la propriété d'oxyder des alcools primaires et secondaires comme le méthanol, l'éthanol ou le glucose mais aussi des amines ^[60, 61]. Cette propriété a été exploitée pour développer différents capteurs permettant entre autre de doser des pesticides comme le glyphosate, le glufosinate ou des organophosphorés ^[62]. Le matériau déposé sur la surface de l'électrode sert à la fois à l'accumulation des molécules à doser et à leur détection électrochimique.

2.1.3 Autres métaux de transition : Fer et Manganèse

Outre le nickel et le cobalt qui sont les deux métaux de transition les plus employés, l'utilisation d'autres éléments *3d* a aussi été reportée.

Le manganèse est un élément intéressant du fait du nombre important de degré d'oxydation qui peuvent être atteints (de +2 à +7). Il présente cependant un inconvénient qui est le contrôle de ce degré d'oxydation : en effet, il va être très difficile de n'obtenir qu'une seule forme de Mn. Dans les phases MgMn-CO_3 décrite par Qiu et Villemure, le degré d'oxydation moyen du manganèse de +3,52 démontre un mélange de Mn^{III} et Mn^{IV} dans le matériau avant même le traitement électrochimique ^[63]. Des phases NiMn ^[64] ont été synthétisées par électrodéposition. Ces mêmes travaux ont également rapportés l'association des cations Ni^{2+} avec des cations Cr^{3+} et Fe^{3+} . Une chose à noter ici est la présence d'une espèce divalente et d'une espèce trivalente toutes deux électroactives.

Le fer est aussi un candidat potentiel pour l'amélioration des propriétés électrochimiques des HDL. Malgré ceci, ce sont essentiellement les propriétés magnétiques des phases HDL au fer qui ont été étudiées comme dans le cas de CoFe ^[65] ou NiFe ^[66]. Zhang et al. ont aussi proposé une nouvelle application pour NiFe en tant que composé pour la détection

colorimétrique du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et du glucose ^[67]. L'intercalation de piliers MnO_2 dans ces phases a permis d'obtenir un oxyde mixte à 200°C ^[68]. Le produit ainsi synthétisé présente une capacitance de 190 F.g^{-1} et une surface spécifique élevée de $202 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Bauer et al. ^[69] ont également étudié le comportement électrochimique des phases CoFe à $\text{pH} = 12,5$. Malheureusement, les phases étudiées alors n'étaient pas pures et contenaient de l'hydroxyde de cobalt $\beta\text{-Co(OH)}_2$ ce qui rend l'interprétation des résultats obtenus plus difficile.

2.1.4 Phases mixtes Cobalt/Nickel

Après avoir étudié l'effet des cations Co ou Ni associés avec des cations trivalents non électroactifs comme l'aluminium, certaines études se sont intéressées depuis quelques années aux effets conférés par l'association des deux cations divalents avec un cation trivalent redox ou non, formant ainsi des HDL mixtes de type $\text{M}_1^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{II}}\text{M}_3^{\text{III}}$.

Les premières études concernant l'association de ces deux éléments ont porté sur des mélanges d'hydroxydes binaires de Ni et Co ne contenant pas d'espèce trivalente. La synthèse de nanofeuillets d'hydroxydes mixtes bimétalliques NiCo a été réalisée par échange partiel des cations Ni par Co dans Ni(OH)_2 ^[70]. Un mélange physique des hydroxydes de cobalt et de nickel formant ainsi un hydroxyde mixte mésoporeux NiCo a montré des propriétés capacitatives de 1809 F.g^{-1} présentant une stabilité en cyclage élevée ^[71]. La synthèse par coprécipitation de ces hydroxydes mixtes a aussi été réalisée par Salunkhe et al. ^[72] mais avec des propriétés capacitatives plus limitées de 456 F.g^{-1} . Leur électrodéposition ^[73] a permis d'obtenir une série de composés avec des rapports Co/Ni contrôlés par les temps d'électrolyse et les concentrations des différents sels pour arriver à une capacitance finale de 2014 F.g^{-1} pour une phase $\text{Co}_{0,72}\text{Ni}_{0,28}(\text{OH})_2$. Il a été montré qu'il existe une relation entre la morphologie de ces systèmes d'hydroxydes binaires, passant de nanofeuillets à des nanodisques, nanobatonnets, nanosphères, nanocarrés ou des nanocônes et leurs propriétés électrochimiques ^[74]. Les différences entre les résultats obtenus pour les différentes formes ont démontré que les propriétés capacitatives étaient non seulement liées à la composition chimique du matériau mais aussi également fortement influencées par la morphologie et la méthode de synthèse employée.

Les travaux portant sur les hydroxydes mixtes cobalt/nickel et leurs propriétés électrochimiques sont donc variés et nombreux. L'association avec des métaux trivalents afin de donner des HDL mixtes est bien moins largement répandue. Quelques études cependant se sont intéressées à l'association avec les cations Al^{3+} . Les phases obtenues dans ces cas-là sont parfois appelées Hydroxydes Triples Lamellaires (HTL) du fait de la présence de trois espèces métalliques différentes dans la structure. Une phase CoNiAl-CO_3 avec un rapport Co:Ni 3:2, synthétisée par coprécipitation à 40°C, présente une capacité de 960 F.g^{-1} dans du KOH 6 M ^[75], une autre, obtenue par la méthode de synthèse base retard, une capacitance de 1210 F.g^{-1} (supérieure de 30 % environ à celle de l'hydroxyde de nickel $\beta\text{-Ni(OH)}_2$) ^[76]. Une phase similaire a récemment été synthétisée par voie dite « hydrothermale » et en utilisant la glycine lors de la synthèse comme agent chélatant ^[77]. Les propriétés reportées montrent une capacitance de 1375 F.g^{-1} pour un ratio Co:Ni de 3:2 avec également une très bonne stabilité lors du cyclage du matériau. Enfin, Gupta et al. ^[78] ont réalisé l'électrodéposition de ces phases HTL sur des électrodes en acier inoxydable. La capacitance maximale obtenue dans le cas de ces phases électrodéposées est de 1236 F.g^{-1} pour une composition des feuillets déterminées comme $\text{Co}_{0.59}\text{Ni}_{0.21}\text{Al}_{0.20}(\text{OH})_2$.

Les propriétés capacitatives obtenues par association des deux métaux Ni et Co sont souvent supérieures à 1000 F.g^{-1} , plus importantes donc que celles des phases HDL ne contenant qu'un seul des deux éléments.

2.1.5 Phases monométalliques

La dernière méthode d'association de métaux de transition divalents et trivalents au sein d'un feuillet HDL est l'association des deux degrés d'oxydation différents d'un seul et même élément. Ceci va donc conduire à l'obtention de phases HDL monométalliques qui n'ont pour l'instant été que très peu étudiées. La phase HDL monométallique la plus connue est celle au sein de laquelle sont associés les espèces Fe^{II} et Fe^{III} qui est souvent appelée « rouille verte » ou aussi « fougerite » (cf Tableau 1). Une fois encore ce matériau peut être obtenu par électrodéposition comme l'ont décrit Antony et al. ^[79] dans le cas de phases $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{-SO}_4$. Les diagrammes de Pourbaix de ces composés ont été très largement étudiés pour optimiser les domaines de stabilité des deux formes de fer présentes dans la structure et les différentes stœchiométries possibles en adaptant les conditions de synthèse ^[80, 81]. Ces rouilles vertes sont des composés qui se forment naturellement à la surface des objets

contenant du fer et soumis à certaines conditions de pH et d'humidité en conditions anaérobies. C'est pour cette raison que leurs conditions de formation ont été si largement étudiées.

Le deuxième cas de phase HDL monométallique connu est le cobalt. En effet, plusieurs méthodes de synthèse ont été rapportées pour parvenir à synthétiser des phases HDL $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$. Zapata et al. ^[82] ont réussi à synthétiser des phases HDL $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ par irradiation des hydroxydes de cobalt avec des micro-ondes. Ma et Sasaki ^[11] ont rapporté de tels composés obtenus par oxydation à l'aide de dibrome Br_2 , obtenant ainsi des composés intercalés par les anions bromures Br^- qui permettent ensuite de réaliser des réactions d'échange anionique du fait de la faible affinité des anions bromure avec la charpente HDL. La synthèse par électrodeposition en utilisant les nitrites comme agents oxydants a aussi été décrite ^[83]. Cependant, la méthode la plus simple et la plus facile à mettre en œuvre est celle décrite dans le paragraphe II.1.2, consistant à oxyder une partie des cations Co^{II} d'un hydroxyde de cobalt en Co^{III} à l'aide d'un bullage d'oxygène pur ou d'air.

A notre connaissance, aucune étude des propriétés électrochimiques, ni aucune application concrète dans le domaine de l'énergie n'ont encore été rapportées pour ces composés dont seules les méthodes de synthèse ont été développées. Les propriétés électrochimiques conférées par l'association de deux degrés d'oxydation différents d'un même métal au sein d'une phase HDL n'ont jamais été étudiées. Elles semblent pouvoir être intéressantes comme le laisse envisager l'association de plusieurs degrés d'oxydation différents du cobalt (II, III et IV) dans des oxydes mixtes de type spinelle Co_3O_4 qui ont montré des propriétés conductrices et capacitives élevées ^[27, 84-87].

2.2 Utilisation de percolants électriques

Comme nous l'avons dit précédemment, la deuxième méthode pour augmenter la conductivité électronique et donc les propriétés électrochimiques des phases HDL est de les associer au sein de composites avec des espèces (appelées percolants électriques) permettant une circulation plus facile des électrons.

Le phénomène de percolation a été décrit dans les années 60 par le mathématicien anglais Hammersley ^[88]. Ce fut la naissance de la théorie de la percolation. Le modèle de percolation est extrêmement puissant et il s'adapte à de nombreuses problématiques en électrochimie

comme dans d'autres domaines. Si l'information est codée sous forme binaire (0 = pas d'information, 1 = information passée), le modèle de percolation montre (et c'est ce qu'on observe expérimentalement) que suivant les règles décrivant le milieu, il existe un "seuil de percolation" qui correspond à la transition brusque de 0 à 1, c'est à dire au passage de l'information à travers tout le milieu. Dans le cas d'un mélange de matériaux aux propriétés électriques différentes (isolant/conducteur), on peut montrer que partant d'un mélange où l'isolant est majoritaire et donc le mélange non conducteur, on passe par un seuil de percolation en augmentant le taux de matériau conducteur, où le mélange devient conducteur. Ce seuil de percolation est variable mais généralement assez faible (de l'ordre de 10 à 20 % en masse environ) et dépendant du facteur de forme du percolant avec $1D > 2D > 3D$ pour les mélanges binaires de poudres. Dans le cas d'un mélange HDL-percolant électrique, il est nécessaire de réaliser des tests avec différents taux de percolant car en-dessous du seuil, le matériau est plutôt isolant et résistif alors qu'une fois le seuil franchi, il devient conducteur électronique.

Dans le principe de la percolation électronique, on s'intéresse particulièrement à l'information électrique: la transmission du courant. En général, les électrodes d'une batterie ou d'une pile sont constituées d'un mélange de deux ou plusieurs constituants: le matériau électrochimiquement actif (ex. un oxyde de métal de transition, le matériau HDL) et parfois un matériau servant à conduire les électrons. Typiquement, le cas de figure simple est le mélange matériau d'électrode/graphite ou noir de carbone. Mais l'association d'autres percolants avec les phases HDL au sein de composites permet d'augmenter le transfert des électrons entre les particules d'HDL. Les plus couramment employés sont les nanotubes de carbone, les nanofeuillets de graphène ou de graphite ou encore des oxydes de métaux comme le manganèse.

2.2.1 Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (CNT) sont une forme allotropique du carbone. Ils sont obtenus par enroulement sur eux-mêmes d'un ou plusieurs feuillets de graphène issus de l'exfoliation du graphite. Les calculs théoriques prédisant une conductivité électrique et une conductivité thermique très élevées ont pu être vérifiés par l'expérience, les positionnant donc comme de très bons candidats pour parvenir à la percolation électrique dans les composites. Présentant

un facteur de forme à une dimension (1D), ces additifs électroniques existent principalement sous deux formes :

- Les nanotubes de carbone mono-paroi (*Single-walled Carbon Nanotubes*, SWNT) ;
- Les nanotubes de carbone multi-parois (*Multi-walled Carbon Nanotubes*, MWNT).

On parle aussi de nanotubes de carbones double-parois (*double-walled carbon nanotubes*, DWNT) aux propriétés à mi-chemin entre les deux types précédents. Les composites mettant en jeu ces nanotubes ainsi que des composés HDL ont été très nombreux au cours de ces dernières années. La particularité des CNT est qu'ils peuvent être facilement traités par différentes réactions chimiques afin d'obtenir une fonctionnalisation qui se traduit par la présence de groupements chargés à la surface du nanotube. Ainsi, les interactions électrostatiques entre le nanotube et les feuillets HDL chargés s'en trouvent augmentées. L'inconvénient est que ces traitements cassent l'aromaticité des feuillets de graphène qui constituent le nanotube ce qui va entraîner une diminution de la conductivité électronique. Récemment, toutes les méthodes d'association possibles des nanotubes de carbone avec les matériaux HDL ont été résumées comme le présente la figure 8 ^[89]. Il est donc possible soit :

- a) de disposer des CNT à la surface des plaquettes HDL ;
- b) d'intercaler des CNT entre les feuillets en les fonctionnalisant au préalable ;
- c) de faire croître ou simplement de greffer des plaquettes HDL à la surface des CNT ;
- d) e) f) de faire croître des CNT à la surface des plaquettes HDL, sur une face ou encore les deux, en contrôlant la densité de recouvrement de la surface.

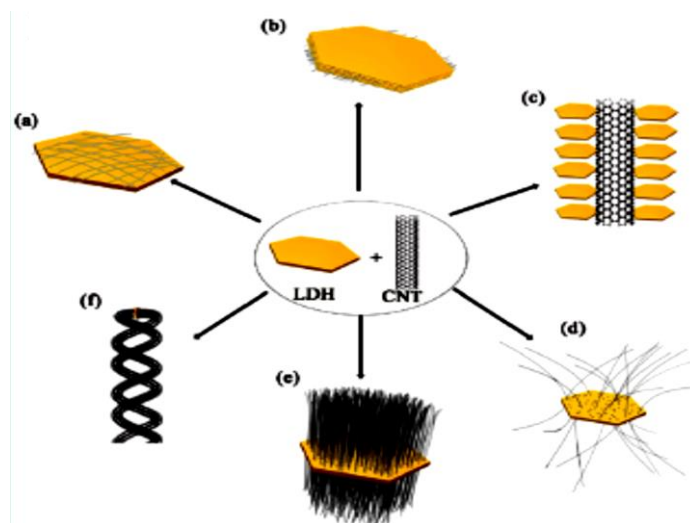


Figure 8: Méthodes d'élaboration de composites HDL avec des nanotubes de carbone ^[89].

D'autre part, la synthèse de phase HDL ZnAl-EDTA dopée à l'Europium (Eu^{3+}) en présence de nanotubes de carbones oxydés et de L-cystéine (Figure 9) a utilisé cette dernière comme lien pontant entre le CNT et l'HDL^[90], favorisant l'adhésion de ces derniers sur les parois et permettant de bloquer la croissance des plaquettes. L'application visée par ce composite est la photodégradation de méthyl orange sous irradiation UV.

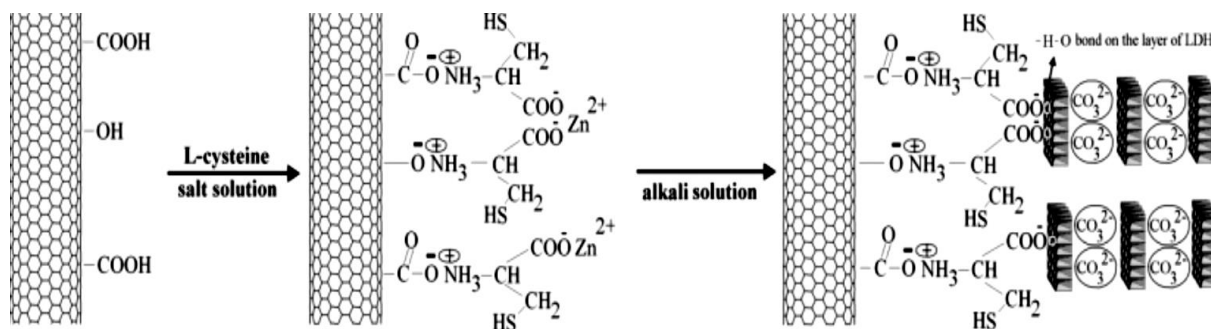


Figure 9: Elaboration de composite HDL/CNT en utilisant la L-cystéine comme agent pontant [90].

L'utilisation d'un composite NiAl@CNT pour l'élaboration d'une électrode de capteur de glucose sans immobilisation d'enzyme a été reportée^[91]. Pour ce faire, la coprécipitation de la phase HDL a été réalisée en présence de CNT fonctionnalisés par traitement à l'acide nitrique. Ce traitement a pour effet de faire apparaître des fonctions oxygénées de type carboxylate, alcoolate, ... à la surface des nanotubes. Le courant d'oxydation du glucose alors obtenu pour le composite est égal à huit fois celui obtenu pour le composé HDL seul ce qui montre l'intérêt et l'effet de l'ajout de ces percolants électriques sur les propriétés électrochimiques des HDL. L'ajout de 10% massiques de MWNT dans une phase CoAl a permis d'augmenter la capacité de 192 F.g^{-1} pour la phase HDL seule à 342 F.g^{-1} pour le composite avec cependant une capacitance qui diminue de façon significative après 400 cycles^[51].

Le principal inconvénient des nanotubes de carbone est la complexité des méthodes devant être mises en jeu lors de leur synthèse et la toxicité des catalyseurs qui sont utilisés. Ces paramètres ne permettent donc pas de les obtenir de façon simple et reproductible en laboratoire et demande la présence de dispositifs spécifiques. C'est pour cette raison qu'ils n'ont pas été employés lors de nos travaux qui visent à obtenir des HDL conducteurs de façon simple et avec des moyens accessibles.

2.2.2 Feuillet de graphène

Obtenus par exfoliation de graphite, les feuillets de graphène sont des percolants électriques à 2 dimensions (2D) présente un rapport bord/plan basal important. Du fait de leur structure en « nid d'abeille » constituée de cycles de carbone, leur conductivité électronique est très élevée. Le graphène présente de nombreux intérêts pour l'utilisation en tant qu'additif électronique [92].

- une distribution des sites actifs électrochimiquement homogène ;
- un courant résiduel faible ;
- une surface renouvelable ;
- une fenêtre de potentiel étendue ;
- des feuillets fins avec une résistance électrique faible.

Si on les compare aux nanotubes, les feuillets de carbone ont l'avantage de pouvoir être obtenus par des voies de synthèse chimique directes à partir du graphite naturel permettant de les obtenir plus facilement et rapidement et de réduire les polluants générés.

Que ce soit sous la forme d'oxyde de graphite, d'oxyde de graphène (GO) partiellement réduit ou encore de graphène, de nombreux composites ont été réalisés en associant ces feuillets de carbone et les phases HDL. Les différentes possibilités d'association de ces deux composés sont présentées sur la figure 10.

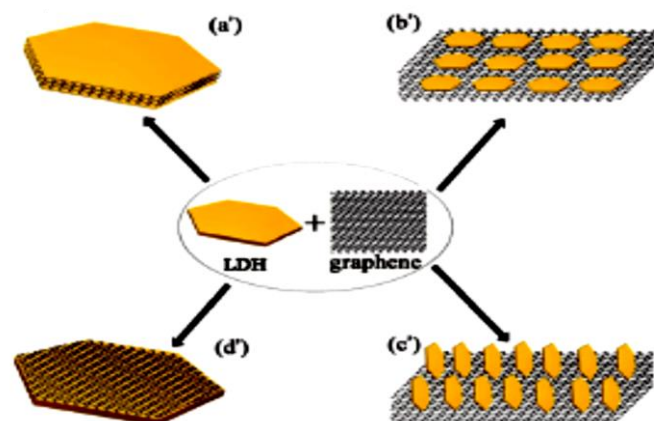


Figure 10: Méthodes d'élaboration de composites HDL avec des feuillets de graphène [89].

Un composite a été obtenu par la méthode de synthèse « base retard » en laissant cristalliser une phase HDL CoAl sur des feuillets de graphène ce qui a pour conséquence d'augmenter la

surface spécifique du matériau et d'augmenter ses performances capacitives avec une capacité maximale de $711,5 \text{ F.g}^{-1}$ dans $\text{KOH } 6 \text{ M}$ ^[93]. Le glucose a été utilisé pour réduire partiellement du GO et obtenir un composite avec une phase NiAl. Les propriétés capacitives de ce dernier sont de $781,5 \text{ F.g}^{-1}$ avec une augmentation de 30 % de la valeur initiale après 50 cycles électrochimiques ^[94]. Par une approche couche par couche après avoir exfolié la phase HDL, une électrode flexible pour le stockage de l'énergie a été mise au point en utilisant une base de polyéthylène téréphtalate (PET) ^[95]. La capacitance du matériau est de 880 F.g^{-1} et passe à 1204 F.g^{-1} après chauffage à 200°C . Des feuillets de graphène oxydés ont été intercalés dans une phase HDL CoAl exfoliée dans du formamide (Figure 11) ^[96]. Une capacitance de 1031 F.g^{-1} a alors été obtenue pour le matériau composite.

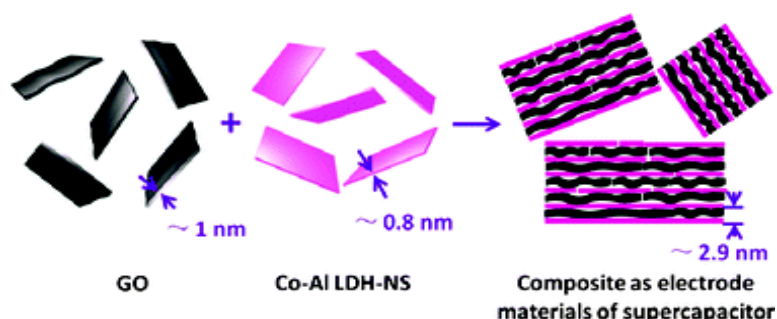


Figure 11: Assemblage de feuillets HDL et de GO pour l'élaboration d'électrode ^[96].

Très récemment, un composite d'hydroxyde double Ni-Co avec des feuillets de graphène a été synthétisé (Figure 12) ^[97] avec des propriétés capacitives de 1980 F.g^{-1} ce qui en fait un des matériaux composite possédant la plus grande capacitance jamais reportée. L'avantage de ces composites est de combiner les propriétés capacitives de double couche des espèces carbonées avec les propriétés pseudocapacitives des HDL électroactifs.

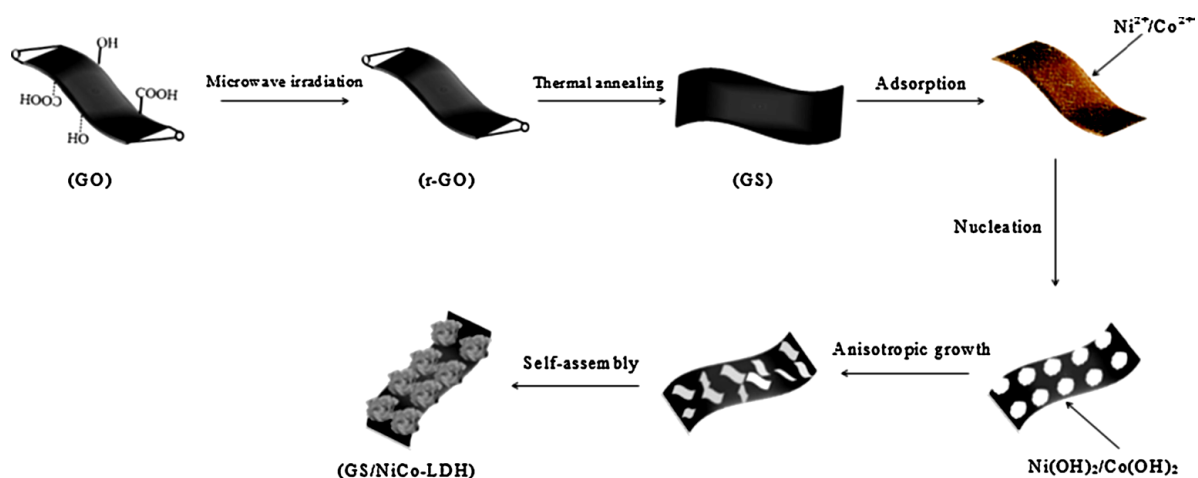


Figure 12: Croissance de plaquettes d'hydroxydes doubles Ni-Co à la surface de feuillets de graphène .

2.2.3 Charbon actif

Même si les deux formes de carbone utilisées principalement sont celles que nous avons décrites précédemment, le charbon actif ou charbon activé qui est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse a aussi été employé. On appelle charbon actif tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui de ce fait possède la propriété de fixer et de retenir les fluides à son contact. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, généralement obtenue après une étape de carbonisation à haute température, présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant.

La croissance de particules HDL CoAl à la surface de charbon actif par la méthode « base retard »^[53] a conduit à un matériau présentant une capacitance de 100 F.g^{-1} environ avec une rétention de cette capacitance de 85 % après 15000 cycles. Les associations de charbon actif avec un oxyde mixte Ni-Co ou un hydroxyde de nickel ont été reportées avec des capacitances de 59 F.g^{-1} ^[98] et de 530 F.g^{-1} ^[99], respectivement. Le principal inconvénient de cette forme de carbone est son caractère amorphe qui induit une très faible conductivité malgré une surface spécifique plus élevée qui permet d'augmenter les interactions avec les HDL. Les bénéfices apportés sur la conductivité électronique et les applications électrochimiques de ces formes de carbone sont donc peu nombreuses.

2.2.4 Oxydes de métaux

Une autre approche pour la conception de composites électroactifs est l'association de matériaux HDL électroactifs avec des oxydes de métaux possédant des propriétés redox comme par exemple l'oxyde de manganèse MnO_2 ou des oxydes mixtes de type spinelle (Co_3O_4 et Mn_3O_4). Il est à noter que ces oxydes sont couramment employés en tant que matériaux d'électrode à part entière.

Des composites avec des oxydes mixtes de type spinelle et des oxydes de graphène ont été réalisés afin de coupler les propriétés capacitatives faradiques des oxydes de métaux avec les propriétés capacitatives de double couche et la conductivité élevée des feuillets graphène. Gund et al.^[100] ont synthétisé un composite $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{GO}$ par une approche couche par couche (Figure 13). La capacitance de ce matériau en milieu Na_2SO_4 est de 344 F.g^{-1} . D'autres composites de ce genre ont été décrits^[101] avec des capacitances maximales de 271 ^[102] et 230

F.g⁻¹ [101]. Douin et al. [84] ont réussi à augmenter fortement la conductivité électronique de composé Co_3O_4 en oxydant une partie des espèces Co^{III} en Co^{IV} ce qui a pour effet également de créer des lacunes électroniques et de favoriser le déplacement des électrons.

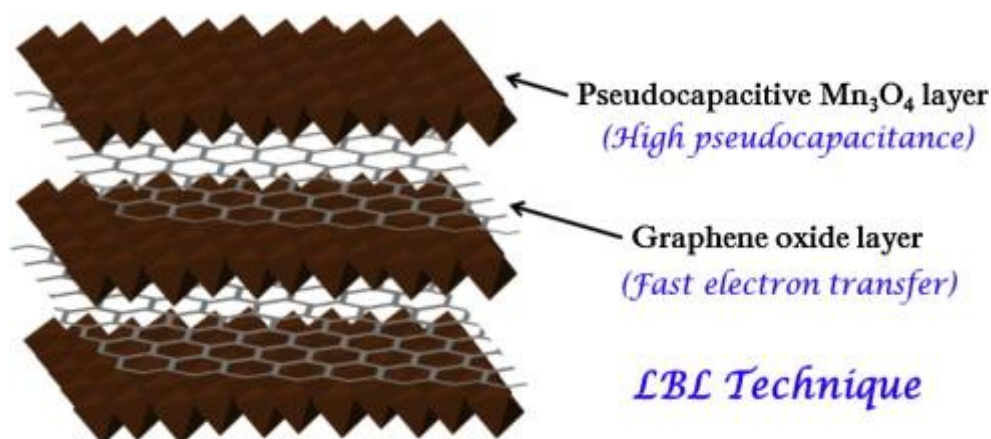


Figure 13: Schéma de l'assemblage couche par couche de Mn_3O_4 et d'oxyde de graphène [100].

Des assemblages avec des phases HDL ont aussi été rapportés dans le cas de l'oxyde de manganèse de type birnessite $\delta\text{-MnO}_2$ qui est un oxyde lamellaire non stoechiométrique dans lequel un excès de charges négatives apparaît sur les feuillets, compensé par la présence de cations alcalins entre les feuillets. Ainsi, le composite NiFe@MnO_2 a été obtenu par des réactions de flocculation et d'assemblage couche par couche (Figure 14) [103]. Des phases NiFe avec des piliers MnO_2 ont été synthétisées par réduction d'anions permanganate MnO_4^- après leur intercalation entre les feuillets HDL [68]. Récemment, Diao et al. [104] ont rapporté l'obtention d'un composite CoAl@MnO_2 en faisant réagir une partie des ions Co^{2+} avec des ions permanganate intercalés afin d'obtenir de l'oxyde MnO_2 , ce matériau présentant une capacitance de 1080 F.g^{-1} et une stabilité importante en cyclage.

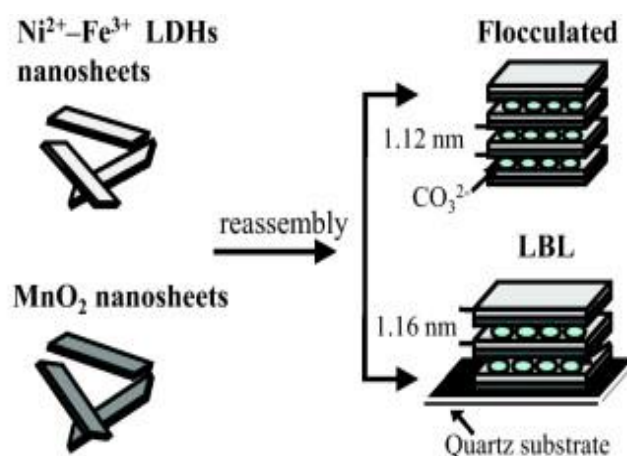


Figure 14: Elaboration du composite NiFe@MnO_2 [68].

2.3 Utilisation de médiateurs redox

Comme présenté précédemment, la troisième voie pour conférer des propriétés électrochimiques aux matériaux HDL est l'intercalation entre les feuillets ou la mise en contact avec des molécules électroactives appelées « médiateurs redox ». Ceux-ci vont pouvoir être oxydés ou réduits de façon réversible et rapide.

En général, ces molécules électroactives à fonctions chargées négativement interagissent avec les feuillets HDL. Ces molécules peuvent être des anthraquinones mono sulfonate (AQS) et disulfonate (AQDS) ^[105-107], le 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline)-6-sulfonate (ABTS) ^[108-110], des dérivés du ferrocène ^[111-114], des nitroxydes ^[114], des complexes de métaux comme le ruthénium ou l'osmium ^[115], des ferri ou ferrocyanures ^[116-118].

2.3.1 ABTS

L'acide 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline)-6-sulfonique ou ABTS est un médiateur redox, qui peut être oxydé électro-chimiquement pour donner successivement les espèces $\text{ABTS}^{\bullet+}$ et ABTS^{2+} (Figure 15), le premier transfert électronique étant rapide et totalement réversible. Cette molécule est employée dans le cas de l'élaboration de bioélectrodes à O_2 pour la régénération d'enzymes comme la laccase et la bilirubine oxydase. Sous forme de sel, elle présente deux fonctions sulfonate, elle peut donc s'intercaler entre les feuillets HDL.

Ce médiateur a été pour la première fois intercalé dans des phases HDL ZnCr et ZnAl par Thérias et al. en 1996 ^[110]. La caractérisation de radical cation $\text{ABTS}^{\bullet+}$, généré par oxydation électrochimique, par la spectroscopie UV-visible a montré que seule une partie des molécules intercalées entre les feuillets HDL (10-20 %) étaient accessibles électro-chimiquement. Seules les molécules situées sur les bords des cristallites peuvent être oxydées. La phase ZnCr-ABTS a été utilisée comme matrice d'immobilisation d'enzymes, la peroxydase de raifort ^[109] et la laccase ^[108], pour la réalisation de biocapteurs ampérométriques, l'ABTS servant de relais d'électrons lors de la régénération électrochimique des sites actifs des enzymes.

L'association de la laccase avec l'HDL ZnCr-ABTS dans des dispositifs de biopiles glucose/ O_2 a également été réalisée ^[108, 118]. L'association de ces phases HDL hybrides avec des nanotubes de carbone monoparoï a montré une augmentation de la densité de puissance délivrée de $8,3 \mu\text{W}.\text{cm}^{-2}$ à $18 \mu\text{W}.\text{cm}^{-2}$ ^[119].

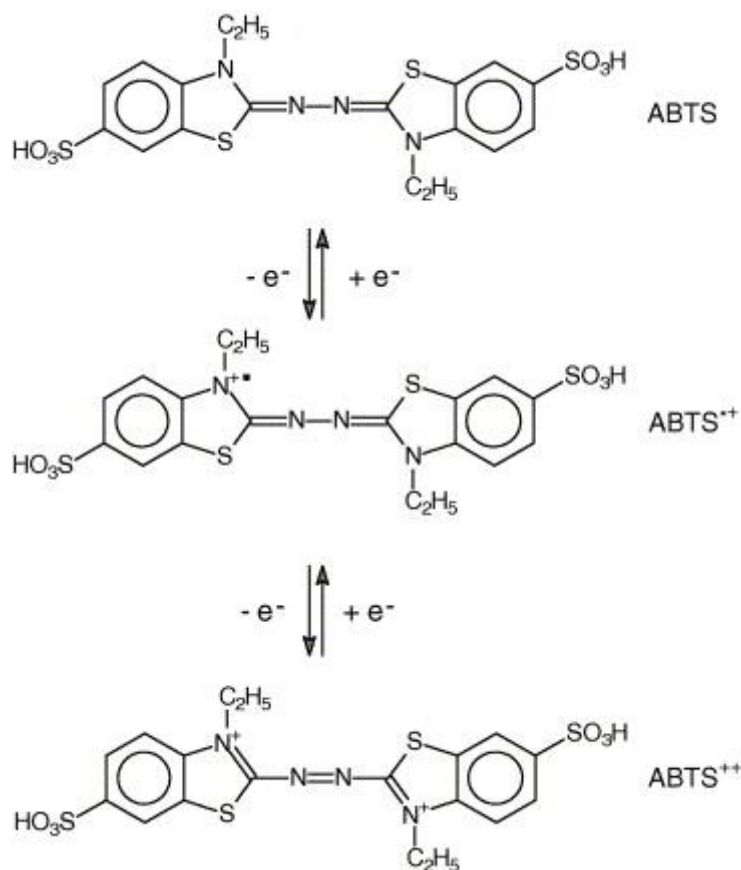


Figure 15: Représentation des différentes formes de l'ABTS après oxydation/réduction ^[120].

2.3.2 Anthraquinones sulfonate (AQS)

Les anthraquinones mono ou disulfonates sont des médiateurs redox chargés négativement qui peuvent s'intercaler facilement dans les phases HDL. Leur intercalation a été rapportée dans les phases HDL sous leur forme monosulfonate (AQS2) et disulfonate (AQS2,6 et 1,5). Mousty et al. en 1994 ^[117] ont décrit la synthèse d'une phase hybride par échange à partir d'une phase ZnCr-Cl et son comportement électrochimique. Les anthraquinones peuvent être réduites selon un mécanisme à deux électrons et à deux protons plus ou moins réversible selon la substitution de la molécule (Figure 16a). Une phase HDL hybride ZnCr-AQS2 a été utilisée comme matrice d'immobilisation d'une enzyme, la nitrite réductase de cytochrome c, pour la réalisation d'un biocapteur à nitrite (Figure 16b) ^[105].

L'exfoliation d'un HDL MgAl dans une solution de formamide a permis d'obtenir des nanofeuillets greffés par des molécules d'AQS 2 (Figure 17). L'utilisation de ces composés a ensuite été proposée pour l'élaboration de cellules solaires sensibilisées par des colorants ^[107].

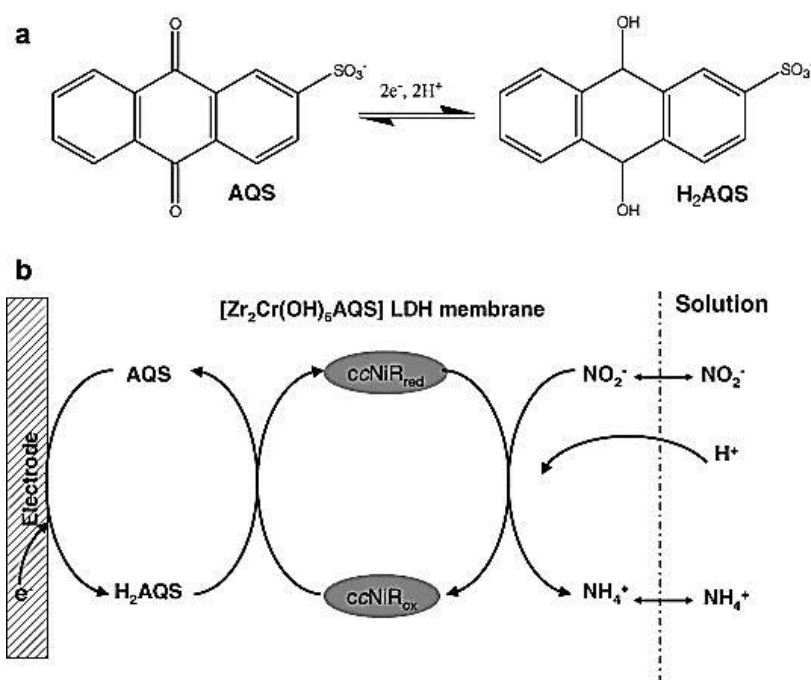


Figure 16: a) Mécanisme de réduction de l'AQS 2 et b) principe de fonctionnement du biocapteur à nitrite ^[105].

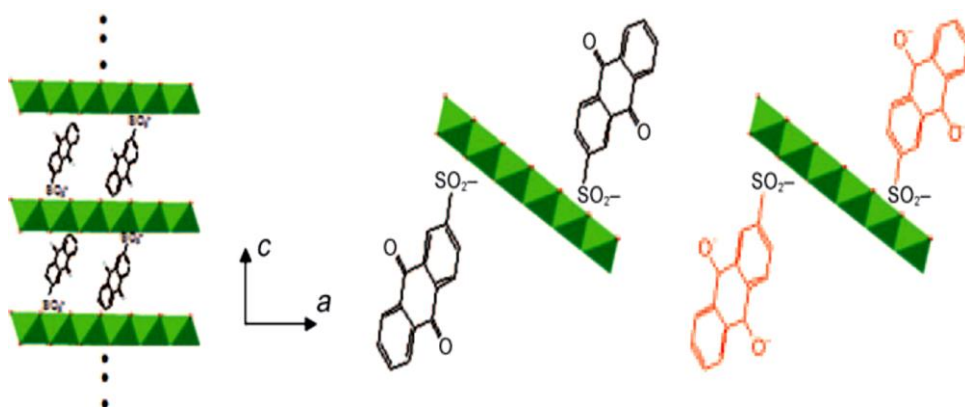


Figure 17: Immobilisation de molécules d'AQS sur des feuillets HDL exfoliés ^[107].

2.3.3 Complexes de métaux

Rives et Ulbarri ^[121] ont publié en 1999 un article regroupant les différents complexes de métaux ayant été intercalés dans les phases HDL et leurs propriétés. Dans la plupart des cas, ce ne sont pas les propriétés électrochimiques qui sont décrites. Cependant, quelques complexes ont été associés aux phases HDL pour jouer le rôle de médiateur redox et développer des applications électrochimiques.

α. Ferrocènes

Le ferrocène est un composé organométallique de formule $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Il fait partie de la

famille des métallocènes, un type de composé dans lequel le centre métallique est entouré de deux cycles cyclopentadiényle. Des anions dérivant de cette structure : ferrocènesulfonate, ferrocènegarboxylate (Figure 18), ferrocènebutyrate ont été intercalés par la méthode de coprécipitation dans des HDL de compositions différentes, à savoir ZnCr, ZnAl et MgAl ^[111, 114, 122].

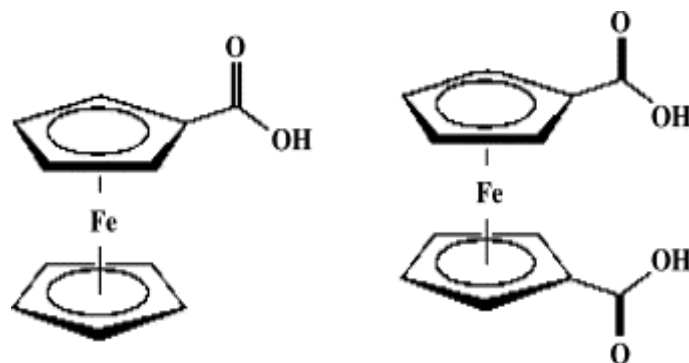


Figure 18: Molécules de ferrocène mono- et dicarboxylate.

La molécule de ferrocène neutre et le ferrocène méthanol ont été immobilisés par inclusion dans des cavités cyclodextrines greffées dans des HDL ^[123] ou par simple adsorption sur les particules HDL ^[113]. Les électrodes modifiées utilisant le ferrocènegarboxylate confiné dans un système tensio-actif/HDL ont été appliquées pour l'oxydation électrocatalytique d'acide urique et ascorbique ^[124]. Des phases HDL contenant des dérivés de ferrocènes ont été utilisées comme matrices d'immobilisation de glucose oxydase (GOx) pour le développement de biocapteurs à glucose ^[112, 125].

β. Ferri/ferrocyanures

Les ferri et ferrocyanures sont des complexes composés d'un cation Fe^{2+} (ferro) ou Fe^{3+} (ferri) entouré de six ligands cyanure (CN^-) en symétrie octaédrique (Figure 19).

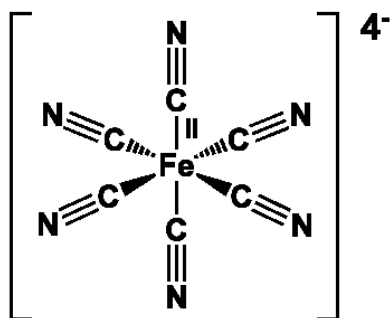


Figure 19: Représentation d'un complexe ferricyanure.

En appliquant le potentiel adéquat, on passe facilement d'une forme à l'autre ($E^\circ = 0,36$ V/ENH ^[126]). L'intercalation des deux différentes formes a été reportée dans des phases HDL de type MgAl ^[116]. L'insertion de la forme 3+ dans des phases MgFe a permis d'obtenir après calcination des matériaux de type spinelle MgFeO₄ aux propriétés magnétiques intéressantes ^[127].

En ce qui concerne les propriétés électrochimiques, l'utilisation de ces complexes a été rapportée pour l'augmentation des propriétés électrochimiques de phase HDL CoAl par ajout des deux formes ferri et ferro dans l'électrolyte ^[53]. Roto et al. ^[128] ont suivi à l'aide d'une microbalance à quartz les phénomènes de transport de masse dans des phases NiAl intercalées par des anions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Lors de l'oxydation électrochimique du Fe du complexe intercalé dans divers électrolytes neutres, une perte de masse liée à la nature du cation de l'électrolyte est observée montrant que l'intercalation du complexe induit l'intercalation de cations assurant la neutralité électrique qui seront désintercalés lors de l'oxydation. Une utilisation comme sonde électrochimique pour des HDL MgAl a aussi été rapportée ^[129]. En effet, le complexe semble connaître une perte d'activité lorsqu'il est en interaction avec les groupements hydroxyles du feuillet HDL ce qui permet d'estimer la quantité de groupements OH interagissant avec l'anion intercalé dans ces phases en suivant la réponse électrochimique du ferricyanure par voltammétrie cyclique. Enfin, des phases HDL ZnAl intercalées par les anions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ont permis de régénérer la glucose oxydase dans une biopile O₂/glucose ^[118].

γ. Porphyrines et phtalocyanines

Les phtalocyanines et les porphyrines sont des macrocycles azotés permettant de complexer des ions métalliques (Figure 20). Han et al. ^[130] ont associé une phtalocyanine au Co et une phase HDL non électroactive par une approche couche par couche afin de pouvoir élaborer des électrodes de capteurs et de se servir de l'oxydation de l'espèce Co^{II} dans le complexe pour réduire la dopamine. Par la même approche, des porphyrines au manganèse ont été déposées avec des HDL CoFe (Figure 21) et CoAl afin de réaliser des électrodes de capteurs de glucose ^[131] et d'H₂O₂ ^[132], respectivement. L'intercalation de porphyrines tétrasulfonate au Co, au Zn et au Fe dans des phase HDL ZnAl et ZnCr a été proposée pour détecter la L-glutathione ^[133] ou encore l'oxygène, l'H₂O₂ et les anions nitrite ^[134].

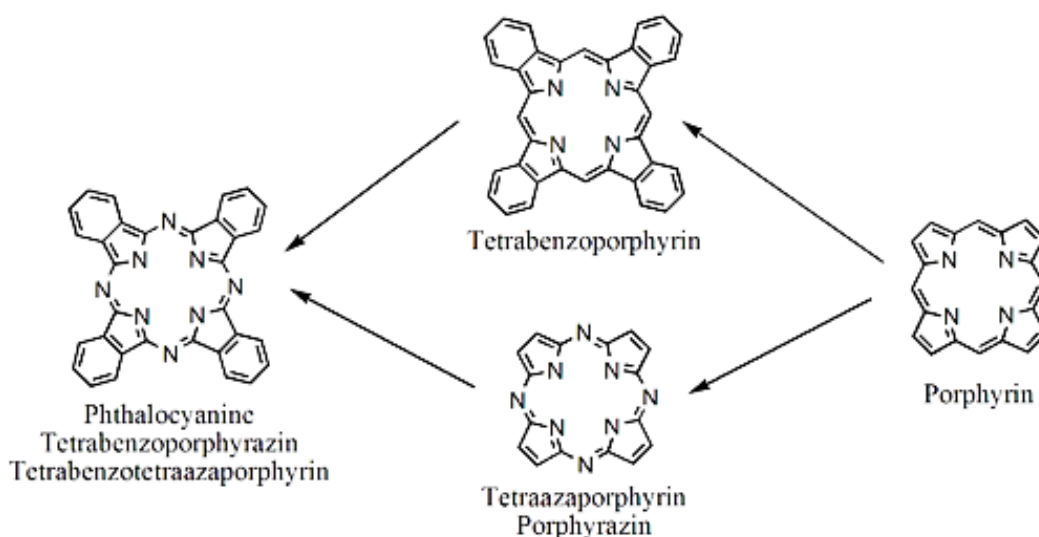


Figure 20: Représentations des porphyrines et phtalocyanines et des composés intermédiaires permettant de complexer les ions métalliques.

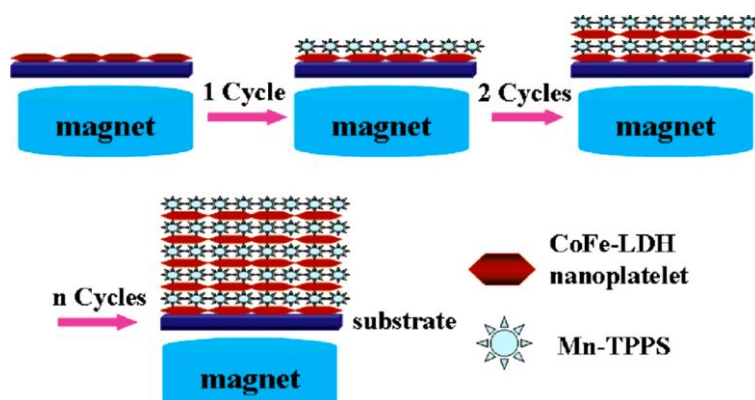


Figure 21: Assemblage de porphyrine au Mn avec une phase HDL CoFe par la méthode couche par couche ^[131].

γ. Autres complexes de métaux

D'autres complexes de métaux ont été étudiés comme relais d'électrons avec les cations électroactifs présents dans les feuillets HDL. Il s'agit de complexes de métaux comme l'osmium, le molybdène, l'iridium, le ruthénium et même le cobalt. C'est ainsi que des complexes de formule $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ et $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ ont été étudiés pour leur effet sur les propriétés électrochromiques de films HDL NiAl ^[43]. La présence de ces anions en solution ou adsorbés sur les phases HDL a permis de mieux contrôler les changements de couleur observés lors de l'oxydation ou de la réduction des cations Ni^{2+} . Cette présence d'anions permet de parvenir à une réaction oxydation/réduction du Ni totalement réversible et donc à de meilleures propriétés en tant que matériau électrochrome. Dans le même but, l'addition d'un complexe bipyridyl de cobalt $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans la solution d'électrolyte a permis également de maintenir une bonne réversibilité de cette réaction pour des phases NiAl-

Cl^[135]. Ceci semble dû à une réaction de réduction des cations nickel favorisée par les cations métalliques présents dans le complexe. Cependant, dans le cas de celui-ci, l'intercalation entre les feuillets HDL est à priori impossible du fait de la charge positive ce qui induit une proximité moins importante entre le métal du complexe et les cations du feuillet contrairement au cas des complexes $[M(CN)_6]^{m-}$.

Une autre étude de Roto et al.^[115] sur l'effet de la présence en solution des complexes bipyridyl d'osmium (Figure 21A), ruthénium et cobalt de formules $[Os(bpy)_3]^{2+}$, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et $[Co(bpy)_3]^{2+}$ sur les propriétés électrochimiques de films minces HDL NiAl et ZnAl a montré que ces cations pouvaient être adsorbés malgré leur charge positive sur les phases HDL. La présence de ces cations à l'interface entre le film mince HDL NiAl et l'électrolyte induit une augmentation du signal du métal du complexe bipyridyl surtout dans le cas de la réduction de l'osmium, augmentation qui est absente dans le cas de ZnAl (Figure 22).

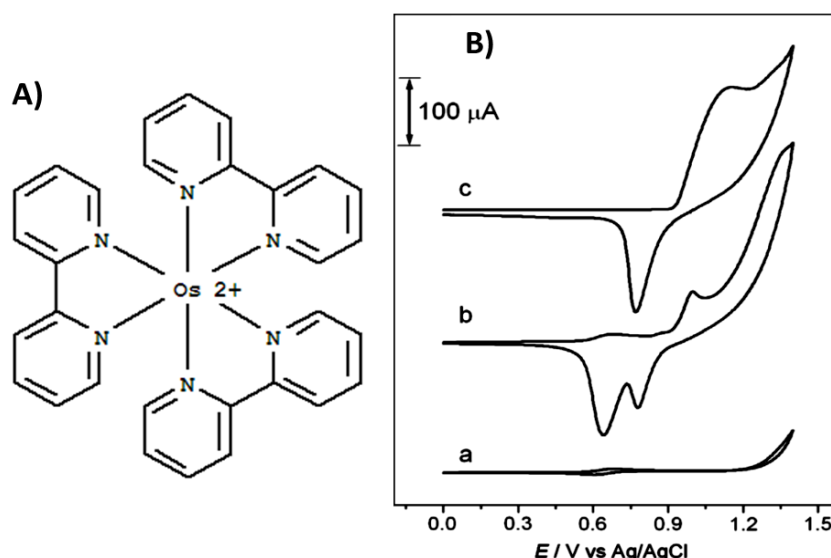
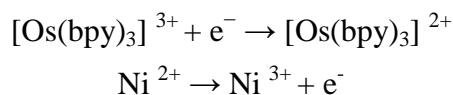
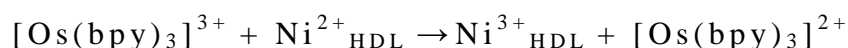


Figure 22: A) Représentation du complexe $[Os(bpy)_3]^{2+}$ et B) Voltammogrammes de a) ZnAl-Cl et b) NiAl-Cl dans une solution de tampon phosphate à pH 8,0 contenant 0,1 mM de $[Os(bpy)_3]^{2+}$ et c) voltammogramme de NiAl-Cl dans le tampon ne contenant pas de complexe^[115].

Les deux demi-réactions qui se produisent alors sont :



Conduisant à la réaction totale :



Ceci souligne la médiation entre les sites nickel des feuillets HDL et le cation métallique complexé. L'utilisation du complexe bipyridyl de ruthénium en association avec une phase HDL CoAl a permis l'élaboration d'un capteur par assemblage couche par couche, avec addition de polystyrènesulfonate (PSS) pour lier les deux composants (Figure 23) ^[136]. Le capteur étudié par électro-chimio-luminescence à l'état solide montre une bonne sensibilité vis-à-vis du NADH en tampon phosphate.

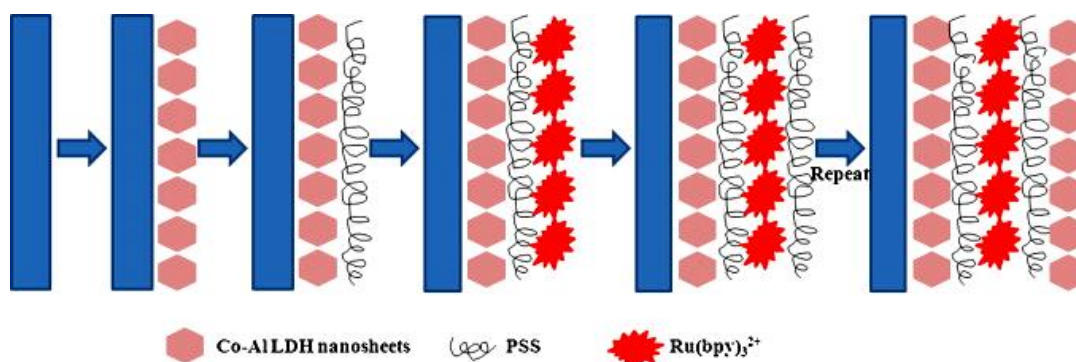


Figure 23: Assemblage couche par couche d'HDL CoAl et de complexe de ruthénium en utilisant un liant PSS ^[137].

3. Conclusion

Comme il a été présenté tout au long de ce chapitre bibliographique, les possibilités et les combinaisons existantes pour permettre une augmentation significative des propriétés électrochimiques des phases HDL sont nombreuses. Que ce soit par insertion de cations ou d'anions électroactifs ou encore par association avec des percolants électriques, celle-ci passe par la création de relais électroniques au sein du matériau. L'emploi et l'association de ces différentes approches a pour but de conférer aux matériaux HDL des propriétés conductrices intéressantes et suffisantes pour des applications en tant que matériau d'électrode pour le stockage de l'énergie ou sa production.

L'élément central autour duquel toutes nos études se sont portées est le cobalt qui semble être l'élément conférant les propriétés électrochimiques les plus intéressantes au matériau HDL avec des degrés d'oxydation faciles à maîtriser et peu nombreux (II et III) contrairement au manganèse par exemple. Ce contrôle du degré d'oxydation du cobalt est possible grâce au faible potentiel redox du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ contrairement au nickel ce qui nous permettra de réaliser des phases monométalliques.

En ce qui concerne les percolants électroniques, les feuillets graphène présentent de bonnes propriétés conductrices et capacitives de surface et sont faciles à obtenir. De plus ils présentent une structure bidimensionnelle (2D) qui est géométriquement compatible avec la structure plaquettaire 2D des HDL.

Chapitre II :

**Synthèses et caractérisation
physico-chimique**

1. Méthodes de synthèse des HDL

Différentes voies de synthèse ont dû être mises en œuvre lors de ce travail afin d'obtenir les divers matériaux souhaités. L'objectif n'étant pas ici de développer de nouveaux protocoles de synthèse mais plutôt d'ajuster au mieux la composition du matériau pour l'optimisation de ses propriétés conductrices, des méthodes existant au préalable ont été employées et sont présentées dans ce chapitre. Les paramètres expérimentaux sont décrits dans la partie expérimentale.

1.1 Coprécipitation à pH constant

Même s'il existe de nombreuses voies de synthèse pour la préparation de phases HDL comme l'ont résumé Chibwe et al. ^[138], la méthode qui est la plus couramment et classiquement employée est la coprécipitation à pH constant qui a été décrite pour la première fois par Miyata et al. en 1975 ^[139]. Elle consiste à faire précipiter simultanément sous forme d'hydroxydes un mélange de sels métalliques divalents et trivalents en proportions adéquates à un pH prédéfini et constant tout au long de la réaction. Le pH appliqué est directement lié à la nature des cations impliqués, chaque cation ayant un domaine de pH optimum pour la précipitation sous forme d'hydroxyde.

Cette méthode permet d'avoir un bon contrôle de la composition chimique du matériau et de sa morphologie (état de cristallinité, facteur de forme, surface spécifique, potentiel zéta, ...) en adaptant les paramètres expérimentaux comme la température, le pH, les concentrations des différents sels dans la solution, les temps d'addition de la solution et de « mûrissement » post-addition, ... Ces modulations permettent de pouvoir ajuster les propriétés et les possibles applications attendues pour le matériau obtenu. L'équation générale de cette réaction dans le cas de phases mixtes, $(\text{Co,Ni})_2\text{Al-NO}_3$ par exemple est :



Pour ce système, x varie de 0 à 1.

Dans notre cas, le pH de la réaction a été fixé à 9,5 pour toutes les synthèses. Le temps d'addition, les concentrations et les volumes sont identiques afin de ne faire varier aucun paramètre de synthèse et de pouvoir comparer les différentes compositions cationiques

obtenues dans les mêmes conditions. Le rapport M^{II}/M^{III} a ainsi été fixé à 2 dans chaque cas. L'anion intercalé étant le nitrate NO_3^- , la réaction a été réalisée sous un flux constant de N_2 afin d'éviter la présence de l'anion CO_3^{2-} présent en solution à ces pH basiques et ayant une grande affinité avec les feuillets HDL.

Les phases qui ont ainsi été synthétisées sont : Zn_2Al (référence non électroactive), Co_2Al , Ni_2Al , Co_2Fe , Ni_2Fe , Mg_2Fe afin de réaliser une étude comparative sur l'effet de la nature des cations de métaux de transition 3d sur les propriétés structurales et électrochimiques du matériau. L'effet de la nature de l'anion intercalé sur ces mêmes propriétés a aussi été étudié par comparaison à la phase Co_2Al-CO_3 . Par la suite, l'effet de la quantité de cobalt dans le composé a été observé à l'aide d'une série de composés de formule générale $(Co_xNi_{1-x})_2Al(OH)_6NO_3 \cdot 2 H_2O$ (qui sera notée $(Co_xNi_{1-x})_2Al-NO_3$) avec $x = Co^{2+}/Ni^{2+} = 0 ; 0,10 ; 0,25 ; 0,40 ; 0,50 ; 0,60 ; 0,75 ; 0,90$ et 1 obtenue par cette même voie de synthèse. La substitution est réalisée ici sur le cation divalent en gardant un rapport $M^{II}/M^{III} = 2,00$ quel que soit x .

Afin d'éviter au maximum la croissance et l'agglomération des plaquettes hexagonales HDL, aucun temps de mûrissement supplémentaire n'a été utilisé. Cette étape, employée pour augmenter la cristallinité des HDL, n'est pas nécessaire ici. L'obtention de particules de tailles nanométriques va permettre un dépôt de plaquettes fortement « exposées » sous forme de films minces et le recouvrement complet des électrodes lors des caractérisations électrochimiques.

1.2 Oxydation topochimique : phase $Co^{II}Co^{III}$

Les cations Co^{III} n'étant pas stables en milieu aqueux et ne pouvant donc pas être employés sous forme de sels mais uniquement dans des complexes, la méthode classique de coprécipitation à pH constant décrite précédemment ne peut pas être employée directement. La mise en œuvre d'une autre voie de synthèse est alors nécessaire. Celle-ci consiste en une oxydation sous oxygène d'une phase précurseur comme décrit par Xu et Zheng ^[10]. Cette méthode est employée pour la synthèse de phase HDL monométalliques $Co^{II}Co^{III}$. D'autres voies ont également été développées pour ce type de composés monométalliques HDL mais elles restent beaucoup plus difficiles à mettre en œuvre et utilisent des réactifs beaucoup moins inoffensifs que l'oxygène tel que le brome ^[11]. La méthode choisie par oxydation sous

O₂ procède par l'oxydation topochemique d'une partie des cations Co^{II} dans des précurseurs hydroxydes de type β -Co(OH)₂. Le montage expérimental présenté sur la figure 24 a ainsi été employé.

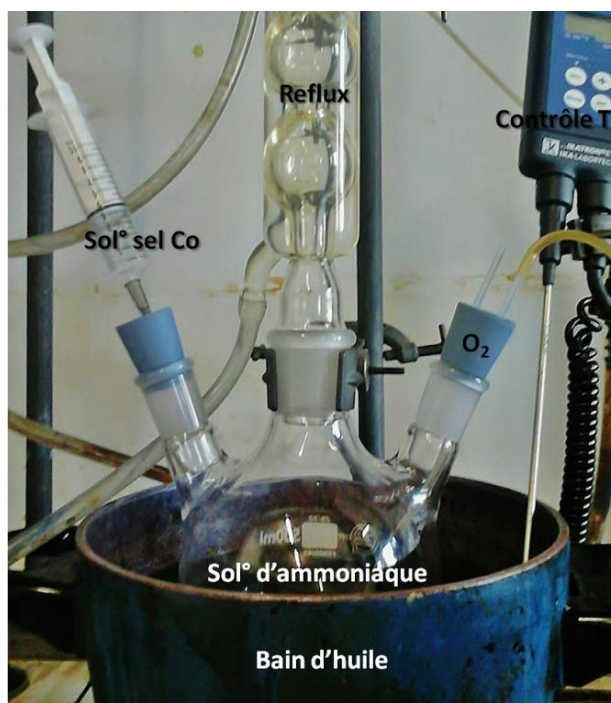


Figure 24: Montage permettant la synthèse par oxydation à l'air ou à l'O₂.

Il est possible de modifier le rapport M^{II}/M^{III} en fonction de la température de réaction, du pH du milieu de synthèse (qui est classiquement une solution basique d'ammoniaque NH₄OH), des temps de contact entre l'oxygène et le milieu réactionnel ou encore du flux d'oxygène et de sa concentration en utilisant de l'oxygène ou de l'air pour réaliser l'oxydation. La cristallinité des matériaux obtenus par cette voie de synthèse est faible, de même que les rendements.

Expérimentalement, la synthèse de différentes phases Co^{II}Co^{III}-CO₃ en utilisant soit une oxydation sous air sur une durée de 60 h ou en utilisant différents temps de bullage sous oxygène pur (de 30 min à 24 h) en milieu ammoniacal a été réalisée. Ces conditions ont permis d'obtenir des composés avec des taux de Co^{III} variables et donc de pouvoir ajuster la quantité de cations oxydés et son effet sur les propriétés électrochimiques. L'utilisation de l'oxygène pur à la place de l'air a permis de réduire considérablement le temps de synthèse tout en parvenant à des taux de Co^{III} équivalents.

1.3 Phases HDL hybrides CoAl-ABTS

L'intercalation dans les phases HDL de molécules organiques conduit à des phases organiques/inorganiques (O/I) dites « hybrides ». Il convient de faire la différence entre les hydrides de type I pour lesquels les interactions entre les deux composants sont uniquement de type électrostatique faible (Van der Waals, ioniques, liaisons hydrogène, ...) et les hybrides de type II dans lesquels des liaisons chimiques fortes (covalentes ou iono-covalentes) se créent. Dans le cas des phases HDL possédant des feuillets chargés, les deux types d'hybrides peuvent être rencontrés.

Il existe deux voies de synthèse principales pour parvenir à synthétiser ces matériaux hybrides :

- **La méthode par coprécipitation directe :** elle consiste à faire précipiter la phase HDL par la méthode de coprécipitation décrite précédemment en présence d'un excès de l'anion à intercaler dans le milieu réactionnel avant le début de l'addition des solutions de sels et de soude. Les excès mis en jeu sont très variables et dépendent de la nature de l'anion organique. De très nombreux matériaux HDL hybrides ont ainsi été rapportés ; ceci est lié à la grande diversité d'anions pouvant être intercalés au sein de l'édifice lamellaire inorganique ^[5].
- **La méthode par échange anionique :** elle consiste à réaliser l'échange d'un anion ayant une affinité limitée pour les feuillets HDL (nitrate, chlorure, ...) par l'anion organique souhaité. Pour ce faire, une quantité définie de la phase HDL contenant l'anion échangeable est mise en contact avec une solution contenant l'espèce que l'on souhaite intercaler avec un excès défini. Le temps d'échange, la température et les excès nécessaires sont variables et liés à la nature de la molécule organique ^[15, 137, 140, 141]. Les réactions d'échange sont dites « topotactiques », c'est-à-dire que les modifications structurales n'entraînent qu'une modification de la distance interlamellaire laissant les feuillets intacts.

La première voie de synthèse nous a permis d'obtenir un matériau hybride Co₂Al-ABTS dont les propriétés ont été comparées à la phase référence Zn₂Al-ABTS obtenue par le même procédé mais ne renfermant pas de cations électroactifs. Cette intercalation a été réalisée en employant un excès molaire en ABTS de 1,5 par rapport à la quantité de cations trivalents ou autrement dit deux fois la capacité d'échange du matériau HDL dans l'hypothèse d'une

réaction complète.

1.4 Nanocomposites HDL@GOr

1.4.1 Synthèse d'oxyde de graphène réduit (GOr)

Les feuillets graphène peuvent être obtenus par voie physique (exfoliation mécanique et dépôt physique en phase vapeur (PVD)) mais aussi par voie chimique. Celle-ci procède en plusieurs étapes pour convertir le graphite en graphène :

- I. Oxydation de graphite par la méthode de Hummers ^[142] qui utilise un mélange d'acide sulfurique H_2SO_4 , de nitrate de potassium $NaNO_3$ et de permanganate de potassium $KMnO_4$ (Figure 25) afin de créer des fonctions oxygénées à la surface des feuillets (Figure 26). Cette méthode a été depuis améliorée afin de réduire la complexité du protocole en remplaçant par exemple $NaNO_3$, pour éviter l'émission de NO_x , par un excès plus important de $KMnO_4$ et en ajoutant un peu d'acide phosphorique (H_3PO_4) dans le mélange réactionnel ^[143]. Cette oxydation provoque l'augmentation de la distance entre les feuillets et donc la diminution des interactions entre ceux-ci.

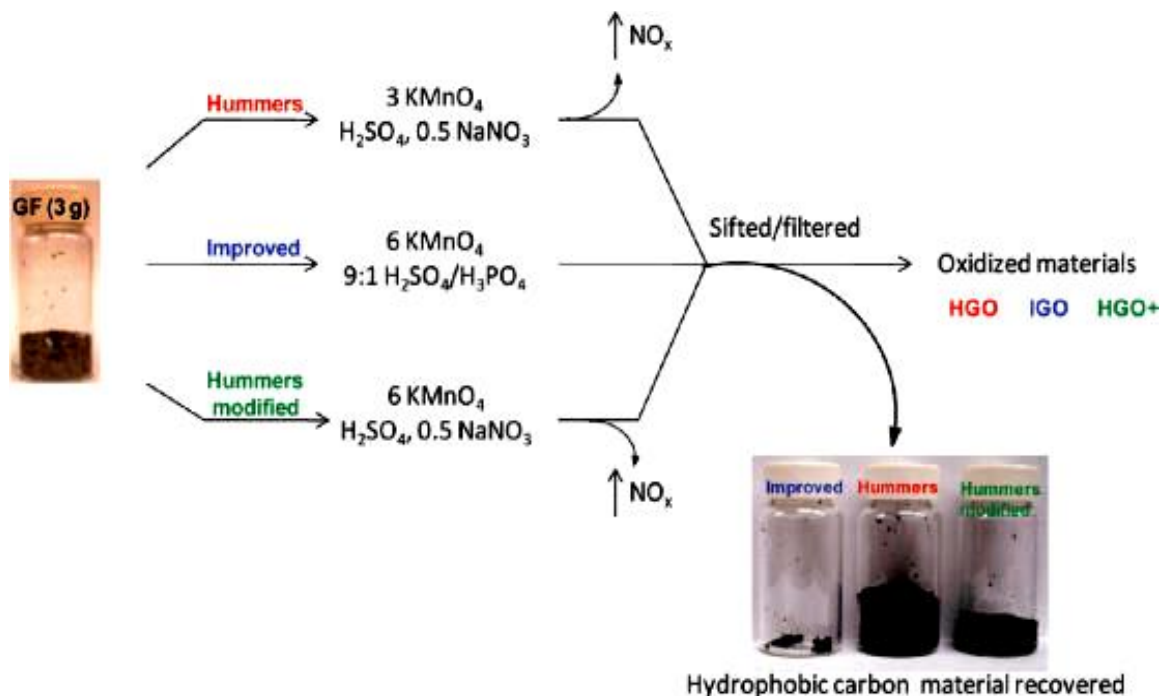


Figure 25: Représentation des différentes méthodes d'obtention d'oxyde de graphite (GO) ^[143].

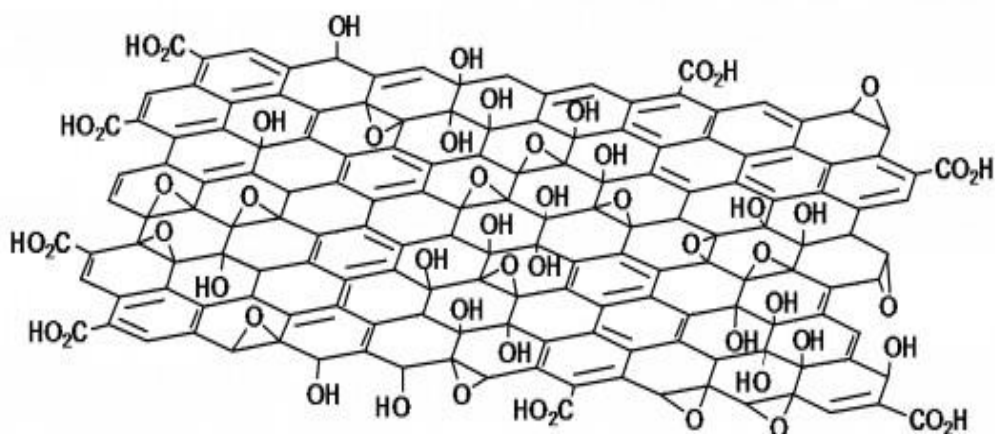


Figure 26: Feuillet de graphène oxydés par la méthode de Hummers.^[144]

- II. Exfoliation des feuillets de graphite oxydés par simple traitement thermique. Le succès de cette étape peut être facilement observé par diffraction de rayons X par la perte de la raie (002) du graphite représentative de l'empilement des feuillets.
- III. Réduction chimique des fonctions oxygénées créées par la méthode de Hummers à la surface des feuillets. Plusieurs méthodes sont possibles pour cette étape^[144]. La plus courante utilise l'hydrazine comme agent réducteur. La voie thermique est aussi possible car elle permet d'éliminer les fonctions par départ de CO_2 et H_2O . D'autres réducteurs chimiques comme NaBH_4 , HI ou encore l'hydroquinone ont été utilisés^[144, 145]. Afin d'éviter l'utilisation de tels produits, présentant une toxicité assez élevée, Fan et al.^[146] ont proposé une voie plus douce avec l'emploi de solutions de bases alcalines (KOH et NaOH) comme agent réducteur. Ainsi, lors de la coprécipitation de composites de type HDL@GO, l'ajout de la solution de NaOH permet le maintien du pH mais aussi la réduction *in-situ* du GO en oxyde de graphène partiellement réduit (GOR). Des essais préliminaires plaçant du GO en suspension dans du NaOH (condition de coprécipitation) ou du NH_4OH (condition de l'oxydation à l'air) ont été réalisés afin de pouvoir caractériser précisément ces produits partiellement réduits.

1.4.2 Synthèse de composites

L'association des HDL avec des espèces carbonées est développée dans le paragraphe I.2.2 et permet globalement d'obtenir une augmentation de la conductivité électrique du matériau en associant les propriétés faradiques d'oxydo-réduction qui peuvent être apportées par la

présence de cations redox dans les HDL avec les propriétés de surface capacitives et conductrices du carbone. Ces composites peuvent être obtenus en faisant croître les HDL directement sur le carbone en réalisant la synthèse en présence de nanotubes ^[147] ou de graphène ^[148].

La synthèse de ces composites a été réalisée en mettant en suspension dans le milieu réactionnel de l'oxyde de graphène obtenu par la méthode présentée dans le paragraphe précédent afin de précipiter les phases HDL à sa surface. Ainsi, Ni₂Al-NO₃, Co₂Al-NO₃ et Co₁Ni₁Al-NO₃ ont été associés à des pourcentages de GOr de 10, 20 et 50 % en masse. Ceci permettra de déterminer l'existence ou non d'un seuil de percolation et l'effet du GOr sur les propriétés électrochimiques du matériau. Un composite hybride a aussi été synthétisé en coprécipitant la phase Co₂Al-ABTS en présence de 10% de GOr. Ce pourcentage de GOr a enfin été ajouté lors de la synthèse de Co^{II}Co^{III}-CO₃ oxydé sous air.

2. Analyse chimique des matériaux

L'une des premières étapes nécessaires après la synthèse des phases HDL est la détermination de leur composition chimique afin de valider leur formule qui est, comme vu dans le paragraphe I.1.1, $[M^{II}_{1-y} M^{III}_y(OH)_2]^{y+} [A^{m-/y/m}]^{y-}, n H_2O$. Plusieurs paramètres sont alors à déterminer : le rapport cationique lié au taux de substitution y des cations divalents par les cations trivalents, la nature de l'anion intercalé A et le nombre de molécules d'eau n présentes avec ces anions dans l'espace interlamellaire.

2.1 Rapports M^{II}/M^{III}

2.1.1 Phases coprécipitées

La détermination des rapports expérimentaux M^{II}/M^{III} dans le cas des phases coprécipitées présentant des cations de nature différente a pu être réalisée en utilisant la technique de dosage par Spectroscopie d'Emission Atomique (ICP-AES). Les résultats obtenus, présentés dans le Tableau 4, confirment les rapports attendus proches de 2. Ceci permet de mettre en évidence le contrôle simple et relativement précis de la composition chimique du matériau obtenu par coprécipitation.

Tableau 4: Rapport cationique déterminé par ICP-AES pour les phases HDL coprécipitées et exprimés par groupement formulaire (par (OH)₂).

Phase	M ^{II} /M ^{III} attendu	M ^{II} /M ^{III} obtenu	Formule réelle des feuilletés par (OH) ₂
ZnAl	2,00	2,12	[Zn _{0,68} Al _{0,32} (OH) ₂]
CoAl	2,00	1,99	[Co _{0,67} Al _{0,33} (OH) ₂]
NiAl	2,00	2,12	[Ni _{0,68} Al _{0,32} (OH) ₂]
MgFe	2,00	2,05	[Mg _{0,67} Al _{0,33} (OH) ₂]
CoFe	2,00	2,07	[Co _{0,67} Fe _{0,33} (OH) ₂]
NiFe	2,00	1,94	[Ni _{0,66} Fe _{0,34} (OH) ₂]

Dans le cas des produits de la série (Co_xNi_{1-x})₂Al-NO₃ mettant en jeu trois espèces métalliques différentes, le contrôle du taux de substitution du nickel par le cobalt est important afin de pouvoir comprendre les différents effets liés à la valeur de x autant en termes de propriétés structurales et morphologiques qu'électrochimiques. Les valeurs expérimentales des rapports Co/Ni et (Co+Ni)/Al sont présentées dans le Tableau 5 et confirment le contrôle précis de la composition chimique des matériaux synthétisés et de la substitution dans le feuillet (deux cations divalents).

Tableau 5 : Rapports Co/Ni et (Co+Ni)/Al déterminés par ICP-AES obtenus dans le cas des phases (Co_xNi_{1-x})₂Al-NO₃.

x	Co/Ni attendu	Co/Ni obtenu	(Co+Ni)/Al attendu	(Co+Ni)/Al obtenu
0	-	-	2,00	2,12
0,1	0,11	0,10	2,00	2,04
0,25	0,33	0,33	2,00	2,04
0,4	0,67	0,60	2,00	2,06
0,5	1,00	1,01	2,00	2,18
0,6	1,50	1,38	2,00	2,07
0,75	3,00	3,21	2,00	2,02
0,9	9,00	8,04	2,00	2,08
1	-	-	2,00	1,99

2.1.2 Phases $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$

La détermination des rapports $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ dans le cas de phases monométalliques est plus complexe du fait de l'impossibilité de doser deux états d'oxydation différents d'un même métal par ICP-AES. Il est donc nécessaire d'employer des méthodes de dosage particulières. La première méthode qui a permis d'accéder au rapport $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ est la Spectroscopie par Photoélectrons X (XPS) qui permet de quantifier les rapports entre les deux degrés d'oxydation du cobalt mais uniquement à la surface du matériau. L'accès à la composition du « bulk » demande l'emploi d'autres techniques ; les méthodes de Spectroscopie d'Absorption de Rayons X (XAS) et l'étude de la Fonction de Distribution de Paires (PDF) peuvent ainsi permettre de déterminer ces rapports comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Cependant, ces techniques demandent l'utilisation d'instruments lourds et difficiles d'accès « en routine » (rayonnement synchrotron). Ainsi, Xu et Zheng ont proposé une technique combinant le dosage iodométrique des cations Co^{III} et la quantification du cobalt total dans l'échantillon par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) afin de pouvoir déterminer le rapport $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}_{\text{tot}}$ ^[149]. Les résultats alors obtenus pour les différents produits synthétisés sous air et sous oxygène sont rassemblés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Rapport $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ déterminé par couplage du titrage iodométrique et de l'ATG.

T_{O₂} (h)	$\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}_{\text{tot}}$ (%)	$\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$	Formule des feuillets exprimée par $(\text{OH})_2$
0,5	7	13,3	$[\text{Co}^{\text{II}}_{0,93}\text{Co}^{\text{III}}_{0,07}(\text{OH})_2]$
1	10	9,0	$[\text{Co}^{\text{II}}_{0,90}\text{Co}^{\text{III}}_{0,10}(\text{OH})_2]$
2	12	7,3	$[\text{Co}^{\text{II}}_{0,88}\text{Co}^{\text{III}}_{0,12}(\text{OH})_2]$
4	13	6,7	$[\text{Co}^{\text{II}}_{0,87}\text{Co}^{\text{III}}_{0,13}(\text{OH})_2]$
6	14	6,1	$[\text{Co}^{\text{II}}_{0,86}\text{Co}^{\text{III}}_{0,14}(\text{OH})_2]$
8	16	5,3	$[\text{Co}^{\text{II}}_{0,84}\text{Co}^{\text{III}}_{0,16}(\text{OH})_2]$
60 (air)	12	7,3	$[\text{Co}^{\text{II}}_{0,88}\text{Co}^{\text{III}}_{0,12}(\text{OH})_2]$

Le taux d'oxydation de Co^{II} en Co^{III} est, dans tous les cas, faible et inférieur à 20 % ce qui conduit à des rapports $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ élevés, compris entre 5,3 et 13,3. L'obtention de phases HDL a

cependant pu être confirmée dans chaque cas par Diffraction de Rayons X (DRX) comme présenté par la suite. De plus, la valeur de 12% de Co^{III} obtenue pour le composé oxydé à l'air pendant 60 h a été confirmée par les valeurs obtenues par les techniques d'XPS, de XAS (étude au seuil) et de PDF qui ont donné respectivement des pourcentages de Co^{III} de 15 %, 15% et 11%.

L'évolution du pourcentage de Co^{III} en fonction du temps d'oxydation sous oxygène présentée sur la figure 27 montre que l'on atteint un plateau vers une valeur de 12-15% de Co^{III} , ce qui est confirmé par le taux de 12 % obtenu pour la phase oxydée pendant 60 h à l'air. Ceci montre bien que le taux de Co^{III} qui peut être obtenu par cette voie de synthèse est limité. En effet, des temps d'oxydation sous O_2 plus longs font apparaître des composés $\text{CoO}(\text{OH})$ contenant uniquement du Co^{III} comme le montre la DRX (voir chapitre III).

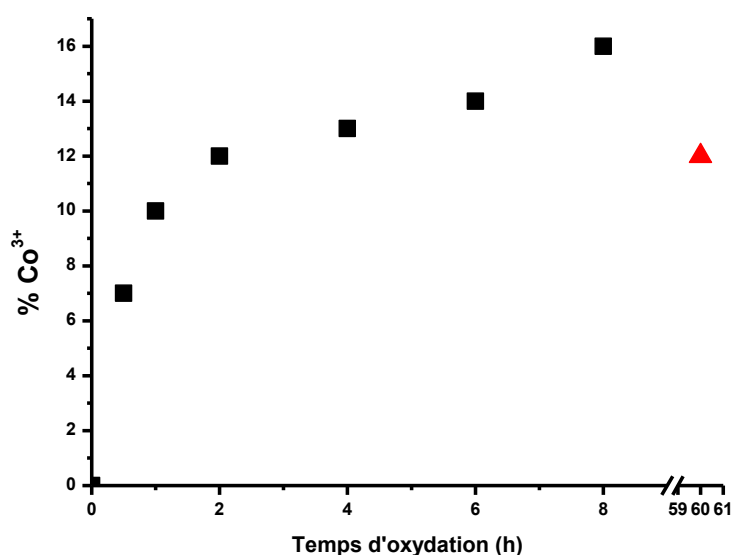


Figure 27: Evolution du pourcentage de Co^{III} dans les phases HDL $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ en fonction du temps d'oxydation sous O_2 ou sous air.

A l'inverse, il convient d'observer que pour des temps courts de traitement d'oxydation (30 min à 1 h), 7 à 10% des cations Co^{II} seulement sont oxydés, conduisant à un rapport maximal $\text{Co}^{\text{II}}_{0,93}\text{Co}^{\text{III}}_{0,07}$ soit $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}} = 13,3$. Même si ces valeurs sont très éloignées de celles communément observées pour les HDL (2 – 4), certains couples de cations autorisent des rapports très inhabituels. Par exemple, de telles valeurs ont été reportées par Lopez-Salinas et al. pour le système Mg/Ga où Ga^{III} se trouve très fortement dilué dans la feuille HDL (rapports Mg/Ga entre 7,7 et 12) ^[150, 151].

2.2 Nombre n de molécules d'eau

La détermination de la formule chimique nécessitant également la quantification du nombre de molécules d'eau par unité formulaire, celle-ci a été réalisée par ATG. En utilisant le schéma de décomposition présenté sur la figure 28 et qui peut être décomposé en quatre étapes:

1. Perte de l'eau physisorbée et interlamellaire entre 20 et 180°C correspondant au premier palier ;
2. Déshydroxylation des feuillets et formation de H_2O entre 180°C et 300°C;
3. Décomposition de l'anion interlamellaire entre 300°C et 600°C ;
4. Formation d'oxydes et d'oxydes mixtes de type spinelle ($M^{II}O$, $M^{II}M^{III}_2O_4$, $M^{III}_2O_3$) à des températures supérieures à 600°C.

Dans le cas des phases à rapport M^{II}/M^{III} proche de 2, le nombre de molécules d'eau a été calculé autour de 2, ce qui correspond à la valeur théorique attendue. Pour les composés $Co^{II}Co^{III}$ ayant des rapports différents, les taux d'hydratation calculés sont très différents comme le montre le Tableau 7. Cette donnée permet de compléter la formule exacte des composés puisque la réaction réalisée sous air ou O_2 conduit à la présence de l'anion carbonate intercalé, comme le confirmeront les analyses DRX et IRTF présentées par la suite.

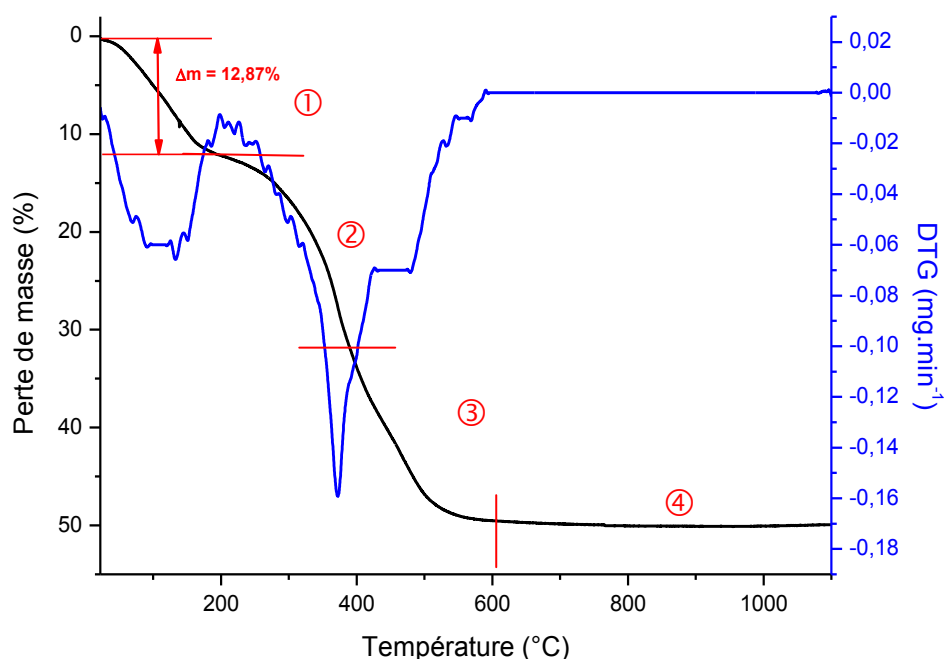


Figure 28: Thermogramme du composé Co_2Al-NO_3 .

Tableau 7: Nombre n de molécules d'eau par unité formulaire et formule complète des produits $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ synthétisés sous oxygène.

T_{O_2} (h)	$\text{Co}^{3+}/\text{Co}_{\text{tot}}$ (%)	n H_2O	Formule
0,5	7	9,6	$\text{Co}_{0,93}^{\text{II}}\text{Co}_{0,07}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,035}, 0,67 \text{ H}_2\text{O}$
1	10	6,3	$\text{Co}_{0,90}^{\text{II}}\text{Co}_{0,10}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,05}, 0,63 \text{ H}_2\text{O}$
2	12	5,9	$\text{Co}_{0,88}^{\text{II}}\text{Co}_{0,12}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,06}, 0,71 \text{ H}_2\text{O}$
4	13	4,9	$\text{Co}_{0,87}^{\text{II}}\text{Co}_{0,13}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,065}, 0,64 \text{ H}_2\text{O}$
6	14	4,1	$\text{Co}_{0,86}^{\text{II}}\text{Co}_{0,14}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,07}, 0,57 \text{ H}_2\text{O}$
8	16	3,8	$\text{Co}_{0,84}^{\text{II}}\text{Co}_{0,16}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,08}, 0,60 \text{ H}_2\text{O}$
60 (air)	12	6,5	$\text{Co}_{0,88}^{\text{II}}\text{Co}_{0,12}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,06}, 0,90 \text{ H}_2\text{O}$

3. Bandes de vibration des HDL

L'observation des bandes de vibration des phases HDL par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) permet d'étudier la nature des liaisons des feuillets mais aussi de l'anion intercalé. Dans le cas d'anions nitrate ou carbonate, les bandes de vibration caractéristiques se chevauchent (1386 cm^{-1} pour NO_3^- et 1344 cm^{-1} pour CO_3^{2-}) ce qui rend la détermination précise de la nature de l'anion difficile.

3.1 Phases $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$

L'étude des spectres IRTF dans la série de composés $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ permet de retrouver toutes les bandes de vibration caractéristiques des HDL. Ces bandes sont présentées sur la figure 29 et correspondent aux vibrations des liaisons à l'intérieur du feuillet (O-H, M-O et M-OH) mais aussi des liaisons des espèces présentes entre les feuillets (Anion NO_3^- et H-O-H). Les bandes de vibration des liaisons M-O, situées vers 400 cm^{-1} et liées au taux x de Co dans la phase HDL, se déplacent vers les plus petits nombres d'ondes avec l'augmentation de x . Ce décalage est attendu étant donné la masse du Co, différente de celle du Ni, entraînant une modification de la masse réduite de la liaison et donc du nombre d'onde auquel la vibration est observée.

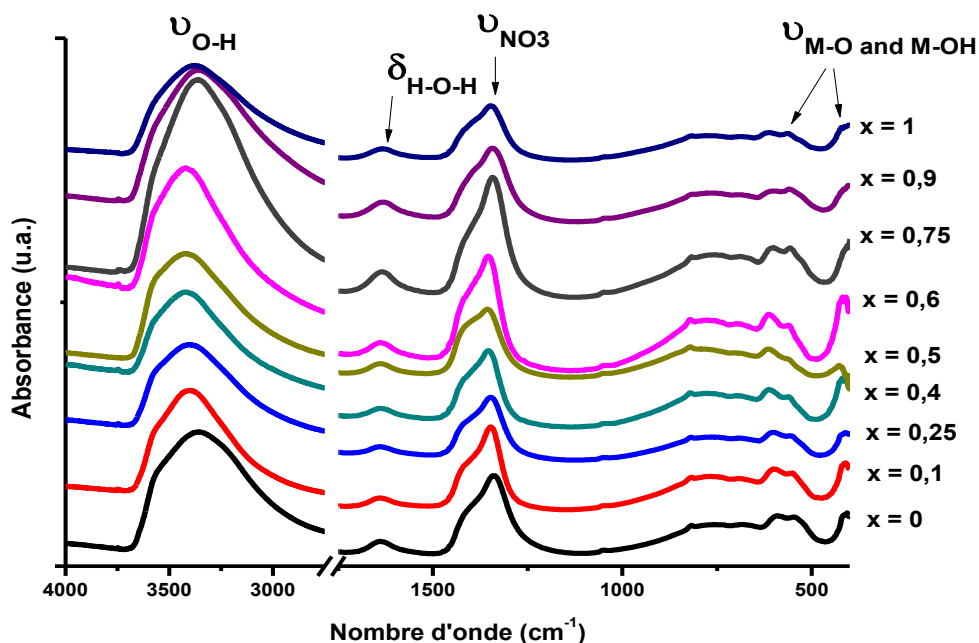


Figure 29: Spectres IRTF des composés $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$.

Afin de bien montrer la difficulté de différencier par cette technique les anions NO_3^- et CO_3^{2-} , la comparaison entre les spectres IRTF des composés $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ et $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$ a été réalisée. L'agrandissement de la zone $1700\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, présenté sur la figure 30, montre que le passage d'un ion à l'autre n'entraîne pas une variation du nombre d'onde très significative. Comme il sera présenté par la suite, la technique de DRX est beaucoup plus appropriée pour lever cette ambiguïté entre NO_3^- et CO_3^{2-} . D'autre part, une contamination de surface par des anions carbonate adsorbés tend à masquer la réponse IR des anions nitrate.

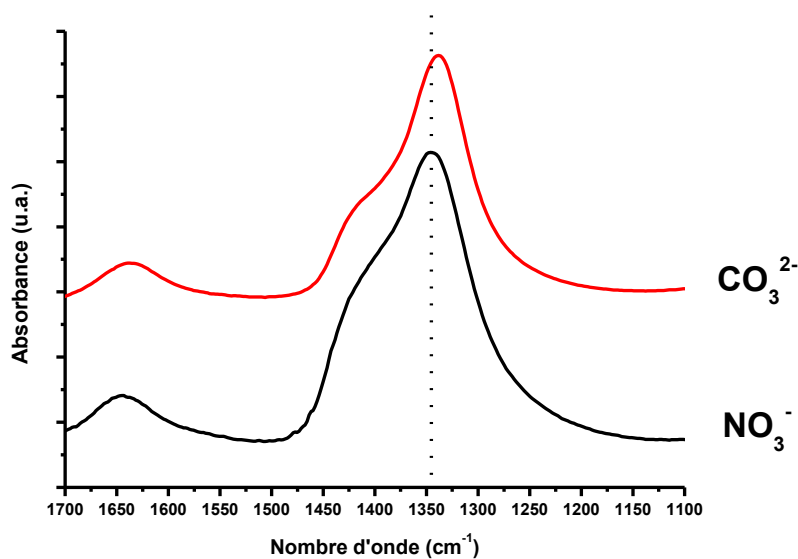


Figure 30: Spectres IRTF des composés $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ et CO_3 : zone de la bande de vibration de l'anion.

3.2 Phase hybride

Les spectres infrarouge de composés hybrides permettent en général de valider la présence de l'anion souhaité dans le composé tout en ne permettant pas de distinguer la fraction d'anion adsorbée à la surface des plaquettes de la fraction intercalée. Seule la DRX permet de faire cette distinction. Dans le cas de la phase hybride $\text{Co}_2\text{Al-ABTS}$, les bandes de vibration des liaisons de la molécule ABTS, groupements sulfonate et groupements benzothiazole, sont observées entre 1200 et 1170 cm^{-1} et entre 1600 et 1380 cm^{-1} respectivement (Figure 31).

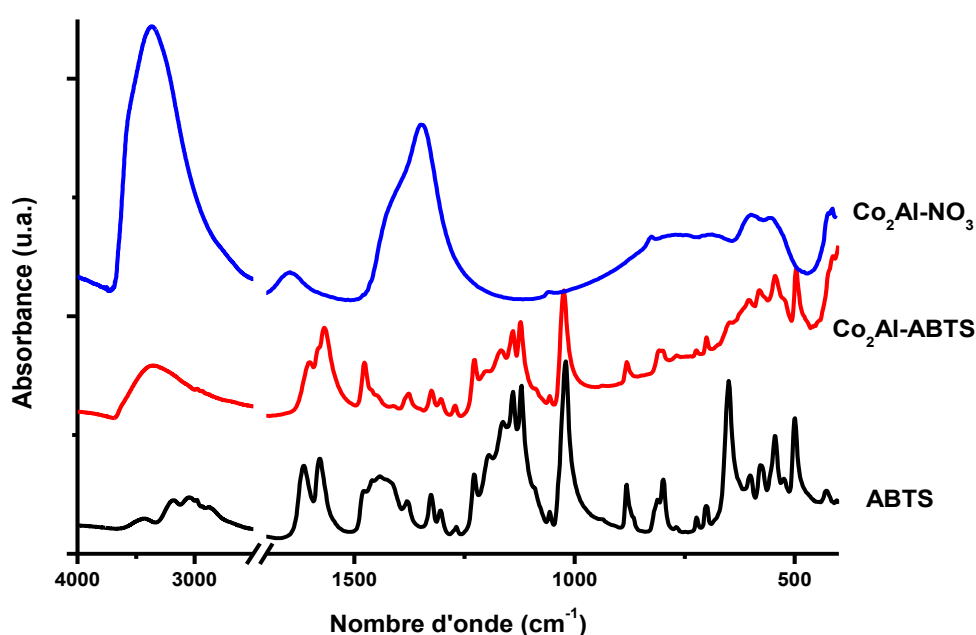


Figure 31: Spectre IRTF du composé hybride $\text{Co}_2\text{Al-ABTS}$, de la phase $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ et de l'ABTS seul.

3.3 Composites avec l'oxyde de graphène

3.3.1 Graphite et oxyde de graphène

α . Spectroscopie IRTF

La comparaison des spectres IRTF du graphite, du GO et du GOR montre clairement l'apparition des bandes de vibration correspondant au C-O ($1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$), à C=O (1700 cm^{-1}) et à O-H (3500 cm^{-1}). Ces bandes apparaissent sur les spectres du GO et du GOR et sont absentes sur le spectre du graphite (Figure 32). Ceci confirme que l'étape d'oxydation crée des fonctions oxygénées comme les fonctions acide carboxylique, alcool et ester sur les feuillets de graphène. Compte tenu du pH de synthèse supérieur au pKa des fonctions acides, cela

permettra de favoriser les interactions avec les feuillets HDL chargés positivement. Le traitement de GO par NaOH induit la réduction partielle de ces fonctions qui se traduit par la diminution de l'intensité des bandes de vibration dans le cas du GOr démontrant la désoxygénation des feuillets graphène correspondant à leur réduction chimique par NaOH.

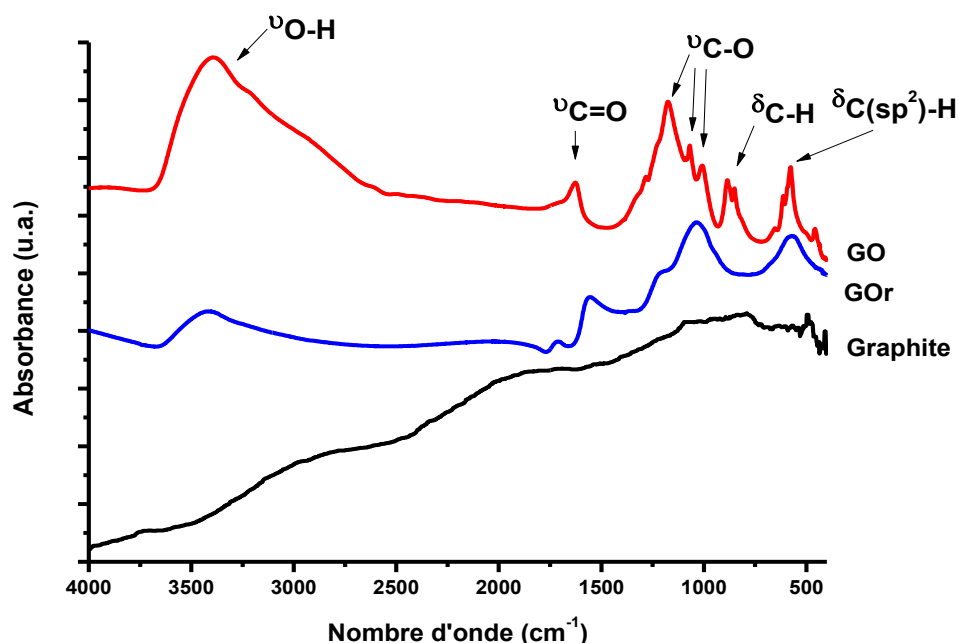


Figure 32: Spectres IRTF du graphite, de GO et de GOr.

β. Spectroscopie Raman

Les caractérisations par spectroscopie vibrationnelle du graphite, du GO et du GOr ont été menées par IRTF mais également par spectroscopie Raman. Cette dernière technique permet dans le cas du graphite et de ses dérivés de quantifier les domaines ordonnés où l'aromaticité et le caractère sp^2 du carbone sont conservés, ceci après l'oxydation par la méthode de Hummers et la réduction par une base alcaline. Les deux bandes de vibration D et G du carbone à 1350 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} (Figure 33) sont ainsi quantifiées. La bande G correspond au mode de vibration dans le plan E_{2g} des carbones sp^2 tandis que la bande D est liée au mode A_{1g} assimilé à une réaction « de respiration » dans le plan en raison du désordre des carbones sp^2 liés avec des carbones hybridés de type sp^3 [152].

Le ratio des intensités de pics I_D/I_G est en corrélation avec l'inverse de la taille du domaine cristallin le long du plan basal ($1/L_a$) et est un indicateur de la teneur relative des structures en liaisons sp^3 [153]. Le rapport a été obtenu par déconvolution des pics en utilisant deux gaussiennes entre 800 et 2000 cm^{-1} . Les valeurs de I_D/I_G et de L_a sont présentées dans le

Tableau 8. La taille des domaines sp^2 (L_a) est presque identique entre GO, GOr et $Ni_2Al@GOr$. Toutefois, le rapport I_D/I_G est beaucoup plus petit pour ces composés que dans le cas du graphite tandis que L_a est plus grande, montrant une taille des domaines associés aux carbones sp^2 dans le plan évidemment plus étendue dans le cas du graphite. Ainsi, le domaine sp^2 devient plus petit lors de l'oxydation, ce processus créant des fonctions oxygénées à la surface des feuillets de graphène conduisant à une perte progressive d'aromaticité et donc une évolution du caractère sp^2 des atomes de carbone vers un caractère sp^3 .

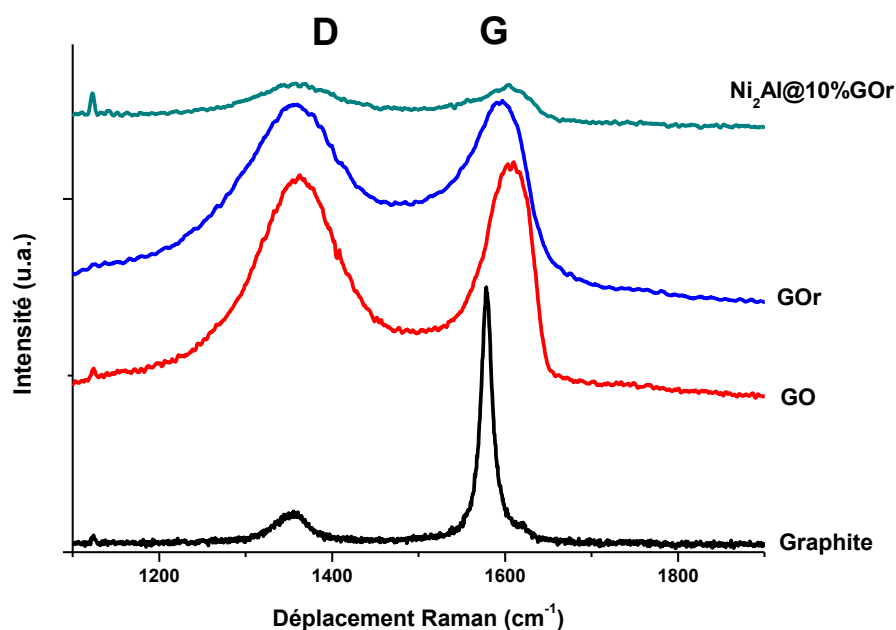


Figure 33: Spectres Raman des composés graphite, GO, GOr et $Ni_2Al@10\%GOr$.

Tableau 8 : Rapport I_D/I_G et taille des domaines cristallins de liaisons sp^2 (L_a).

	I_D/I_G	L_a (nm)
Graphite	0,39	11,28
GO	2,16	2,04
GOr	2,55	1,73
$Ni_2Al@10\%GOr$	2,70	1,63

3.3.2 Composites HDL@GOr

Les spectres FTIR des composites de la phase Ni_2Al-NO_3 avec différents pourcentages de GOr sont présentés sur la figure 34. Ils mettent en évidence les bandes caractéristiques de la phase HDL mais aussi une bande large autour de 1100 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration des liaisons C-O du GOr. Plus le pourcentage de GO augmente, plus l'intensité de cette bande augmente, alors que celle de la bande caractéristique de l'anion diminue. Les

analyses morphologiques ainsi que la diffraction de rayons X présentées dans la suite confirment cependant que les feuillets de GOr, malgré leur charge négative, ne sont pas intercalés entre les feuillets HDL ; les seules liaisons pouvant être envisagées entre le GOr et les HDL ne sont que des liaisons de surface.

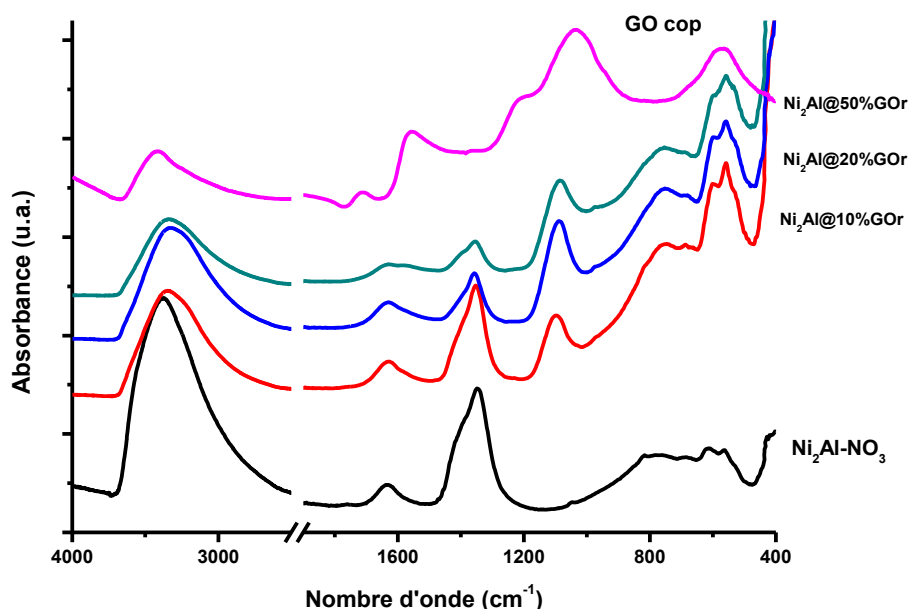


Figure 34: Spectres FTIR des composites $\text{Ni}_2\text{Al@GOr}$ contenant différents taux de GOr.

4. Morphologie

Les HDL se présentent généralement sous la forme de plaquettes hexagonales de dimensions variables liées aux conditions et au mode de synthèse. L'agrégation de ces plaquettes varie aussi fortement. Les synthèses et les paramètres expérimentaux associés visaient à obtenir des plaquettes de dimensions nanométriques et si possible avec un état d'agrégation faible afin de présenter une interface optimisée avec l'électrode et l'électrolyte lors des analyses électrochimiques, la première pour des raisons de contact électriques, la seconde pour des raisons d'« exposition électrochimique ».

4.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

4.1.1 Phases $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$

Les images MEB des films HDL déposés sur des électrodes de platine avec un grossissement de 50 000 sont montrées sur la figure 35. La taille des particules de $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ (Figure 35A) (150-200 nm) semble plus importante que la dimension des plaquettes observées pour $\text{Ni}_2\text{Al-}$

NO_3 (Figure 35B) inférieure à 100 nm. Cette observation est en accord avec l'évolution de la taille des domaines cohérents obtenus à partir de l'analyse de DRX discutée dans le chapitre suivant. La substitution de cations divalents par coprécipitation se produit aisément, et la variation de taille des particules apparaît être liée à la composition comme le montrent les clichés MEB des phases $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ intermédiaires $x = 0,6$ (Figure 35C) et $0,4$ (Figure 35D) pour lesquelles la taille des particules observées semble être intermédiaire entre celles des deux composés de référence.

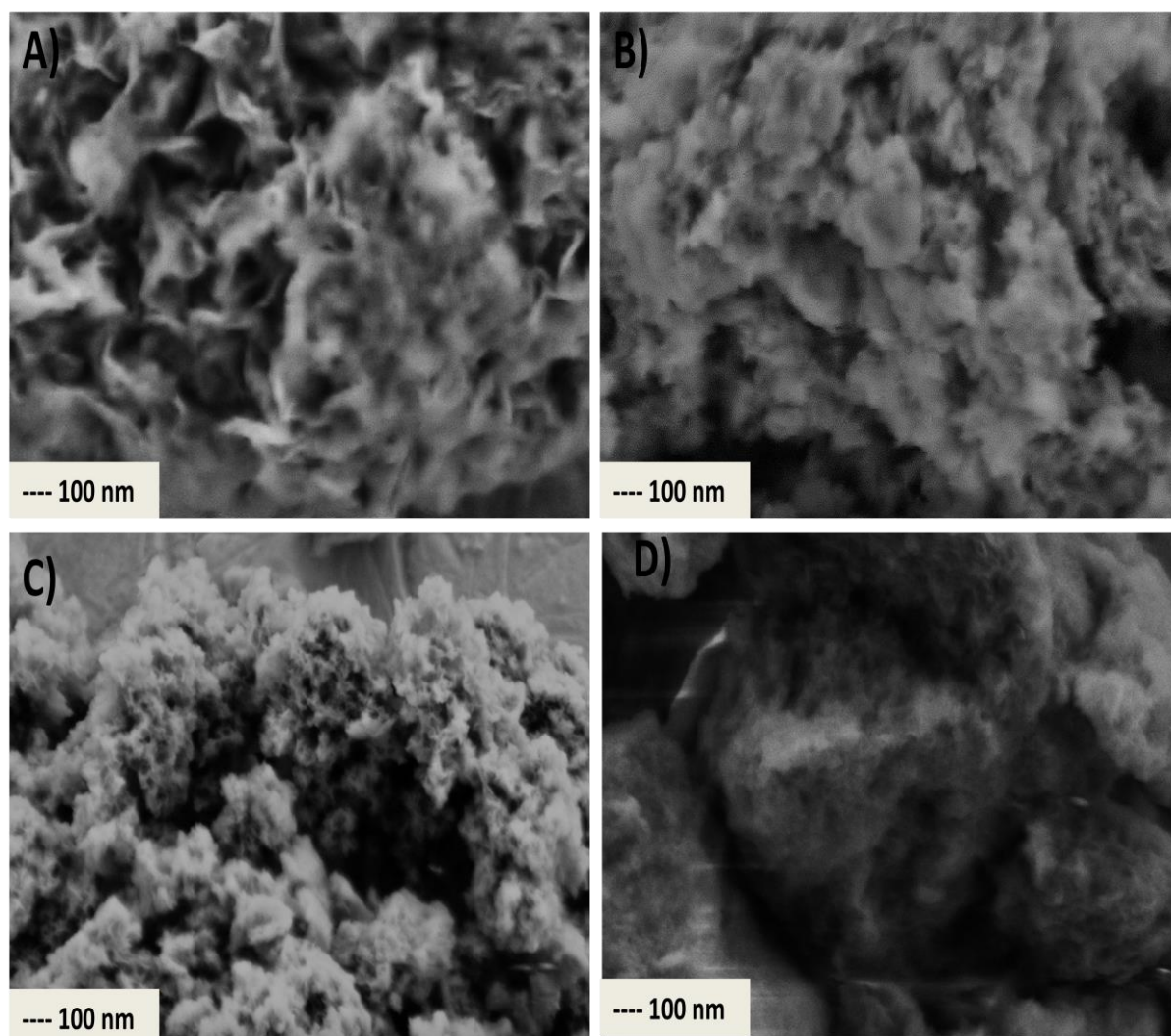


Figure 35: Clichés de MEB des composés $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ pour A) $x = 1$, B) $x = 0$, C) $x = 0,60$ et D) $x = 0,40$ à un grossissement de 50 000.

Ces analyses montrent des petites tailles de particules obtenues sans mûrissement, comme souhaité, mais néanmoins associées à une forte agrégation inter-particulaire. Cependant, les analyses ont été réalisées sur des dépôts sous forme de films minces effectués dans les mêmes conditions que celles employées lors des études électrochimiques et non directement sur la

poudre ce qui peut avoir un effet sur l'état d'agrégation. Des grossissements plus faibles (5 000) ont permis de mettre en évidence une couverture homogène de la surface du platine par les particules HDL à l'échelle du micron. Même sous ce faible grossissement, la dimension plus importante des particules de $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ (Figure 36A) comparée à $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$ (Figure 36B) apparaît clairement.

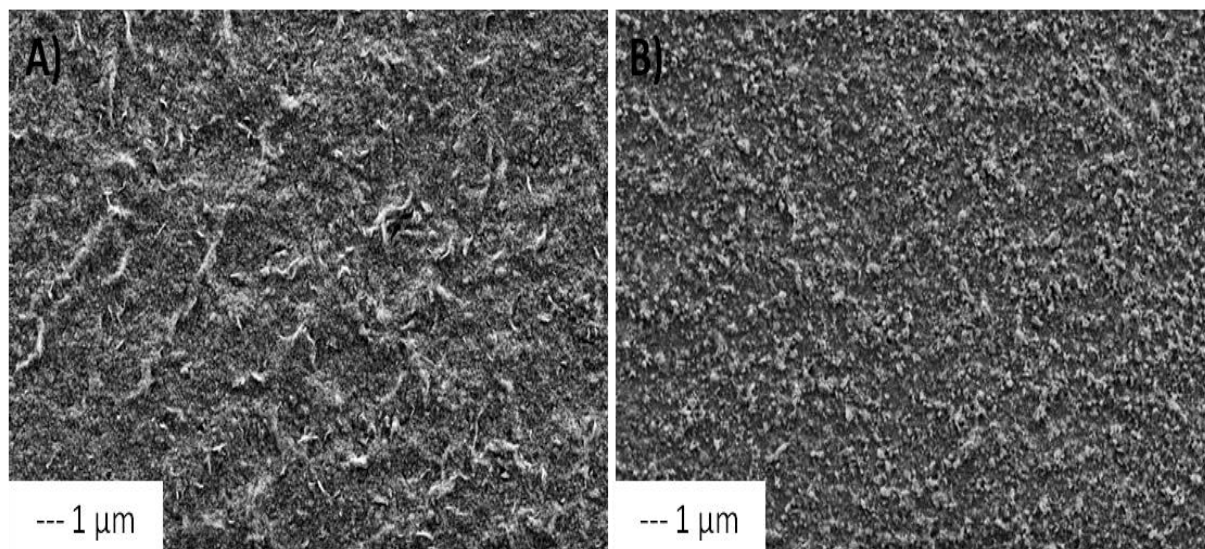


Figure 36: Cliché de MEB des composés A) $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ et B) $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$ avec un grossissement de 5000.

4.1.2 Phase $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$

Du fait d'une synthèse beaucoup plus longue (60 h comparées aux 3 h de la coprécipitation), une taille de particules plus importante aurait pu être attendue pour la phase $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$. Une suspension de la phase synthétisée sous air a été également déposée sur une plaque de platine et analysée par MEB.

L'image obtenue avec un faible grossissement (Figure 37A) montre un film recouvrant de manière homogène la surface du platine. Avec un grossissement plus élevé (Figure 37B), on observe des plaquettes agrégées avec une dimension latérale beaucoup plus hétérogène que dans le cas des matériaux coprécipités et s'étendant de 50 nm à 200 nm, avec une taille pour la plupart des particules observées autour de 100 nm. Dans ce cas-ci, il est possible d'observer clairement quelques plaquettes hexagonales comme sur la Figure 37C.

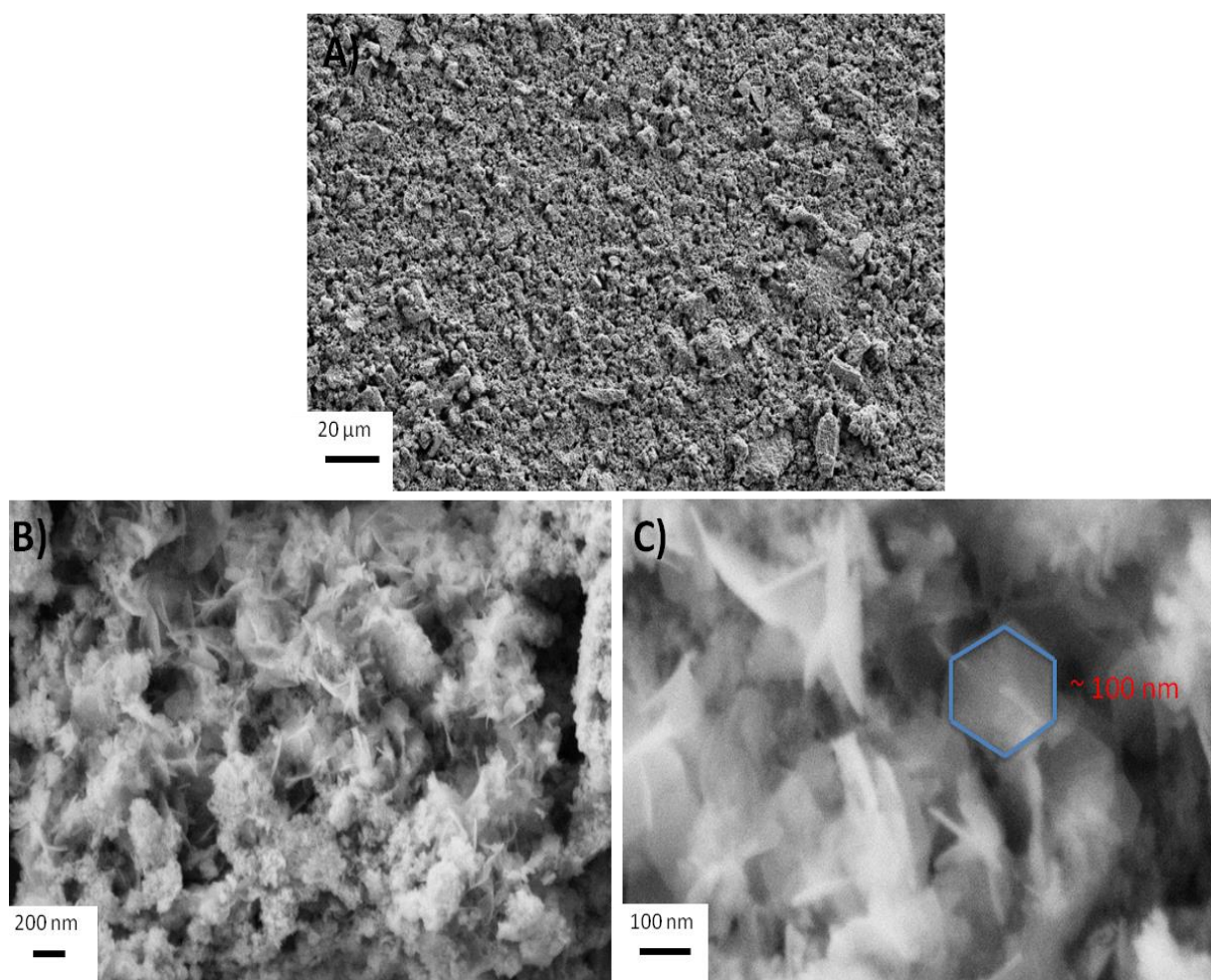


Figure 37: Clichés de MEB de la phase $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ synthétisée à l'air avec un grossissement de A) 500, B) 25 000 et C) 50 000.

4.1.3 Carbones et composites

La comparaison des clichés de MEB du graphite, du GO et du GOr présentés sur la figure 38 a permis de suivre l'évolution morphologique des feuillets de graphène lors de leur oxydation qui entraîne la perte de l'aromaticité. Les empilements cristallins étendus du graphite sont observés sur la figure 38A. Après traitement d'oxydation (Figure 38B), cette organisation en feuillets régulièrement empilés est perdue au profit de désordre. Celui-ci est provoqué par les acides et les agents oxydants employés ayant pour conséquence d'amorphiser totalement les feuillets. Après le traitement de réduction en milieu NaOH (Figure 38C), les feuillets apparaissent plus lisses comme dans le graphite mais désordonnés et plissés comme du tissu. Cette absence d'empilement ordonné des feuillets après traitement du graphite est confirmée par les analyses DRX (cf III.1.4.1).

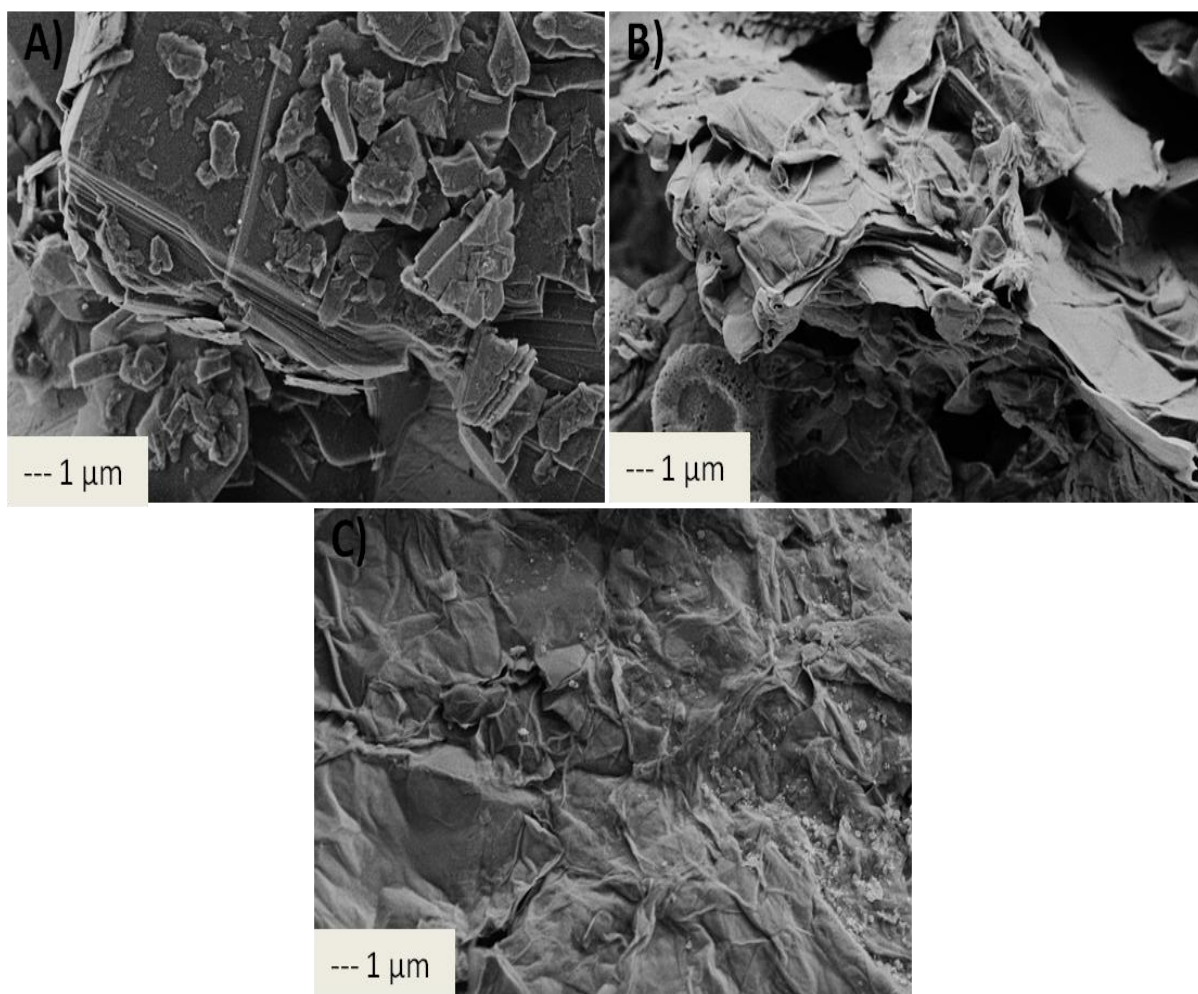


Figure 38: Clichés de MEB des composés A) graphite, B) GO et C) GOr.

Les clichés MEB de $\text{Ni}_2\text{Al@GOr}$ et de $\text{Co}_2\text{Al@GOr}$ à un grossissement de 50 000, présentés sur la figure 39A et B montrent des dimensions de particules plus petites en présence de GOr (autour de 100 nm), même dans le cas de Co_2Al , par comparaison avec les phases HDL- NO_3 correspondantes. Ceci souligne que la présence des espèces carbonées semble limiter la croissance des plaquettes HDL. Au grossissement inférieur (5 000) (Figure 39C et D), il est observé que les particules microniques de GOr s'avèrent être entièrement couvertes par des particules HDL de taille nanométrique. Le GOr semble donc avoir agi comme un support pour la germination de phases HDL se cristallisant à leur surface.

Ce recouvrement granulaire du GOr par les plaquettes HDL conduit à un recouvrement médiocre du substrat Pt puisque la dimension micronique des agrégats de GOr défavorise l'homogénéité du dépôt en comparaison avec le dépôt de particules HDL nanométriques seules.

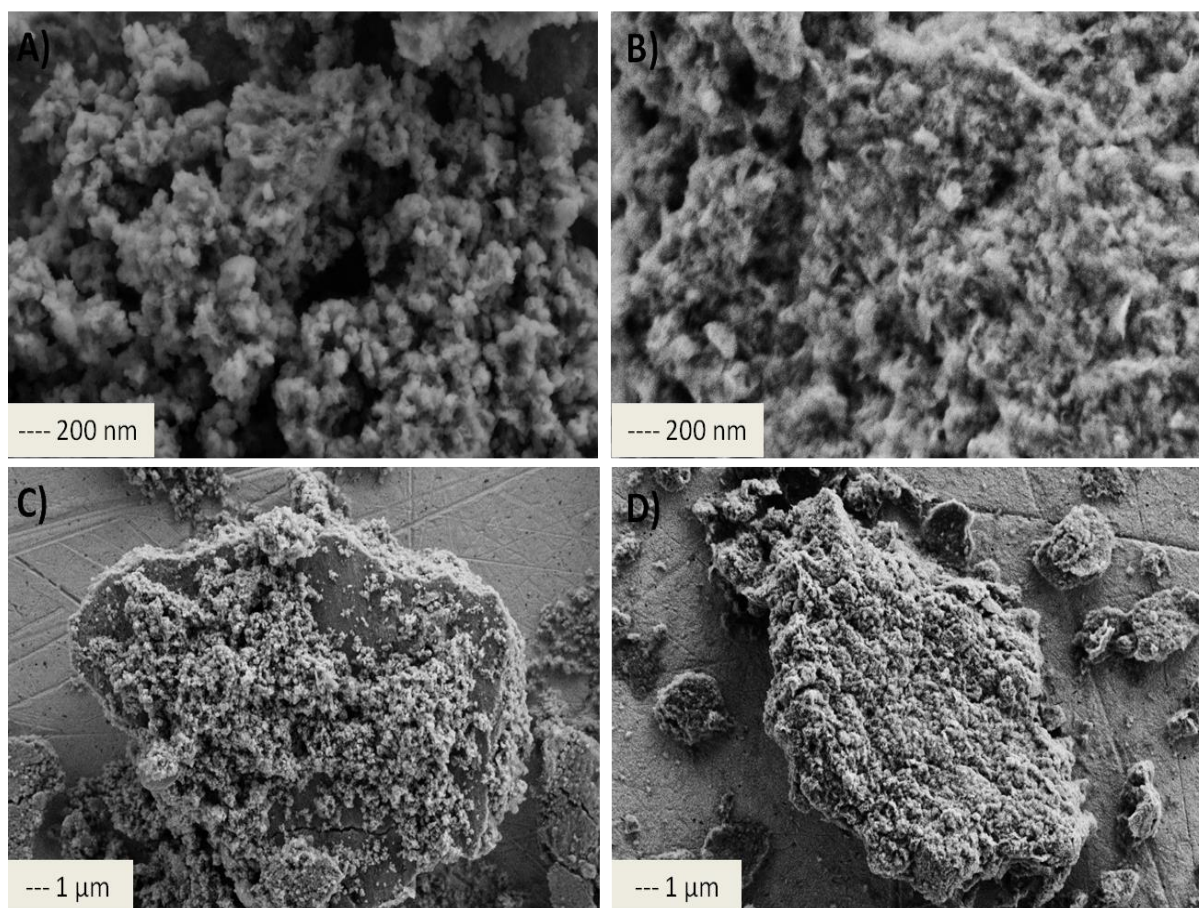


Figure 39: Clichés de MEB des composés A et C) $\text{Ni}_2\text{Al}@10\%\text{GO}$ et B) et D) $\text{Co}_2\text{Al}@10\%\text{GO}$ à des grossissements de A) et B) 50 000 et C) et D) 5 000.

4.2 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Seuls les composés $\text{Co}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}-\text{CO}_3$ ont été analysés par MET. Pour $\text{Co}_2\text{Al}-\text{CO}_3$, des plaquettes hexagonales cristallisées (Figure 40A et B) avec des dimensions principales autour de 300 nm et des empilements de feuillets définis avec un espacement régulier de ~ 1 nm sont observées. Le nombre moyen de feuillets empilés est de 40 (Figure 40C), valeur très proche de celle déduite du rapport $L_{001}/d_{003} = 43$ issu des données de DRX (32,5/0,754). Au contraire, de petites particules fortement agrégées avec un diamètre d'environ 50 nm sont observées dans le cas de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}-\text{CO}_3$ (figure 40D et E). La figure de Diffraction Electronique Sélective en Aire (SAED) des échantillons confirme de nouveau la différence de cristallinité entre les deux échantillons. Tandis que l'on observe des figures de diffraction hexagonales constituées de points bien définis par SAED pour $\text{Co}_2\text{Al}-\text{CO}_3$, seuls des halos circulaires avec des points de faible intensité lumineuse, caractéristiques des matériaux quasi-amorphes, sont visualisés pour $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}-\text{CO}_3$.

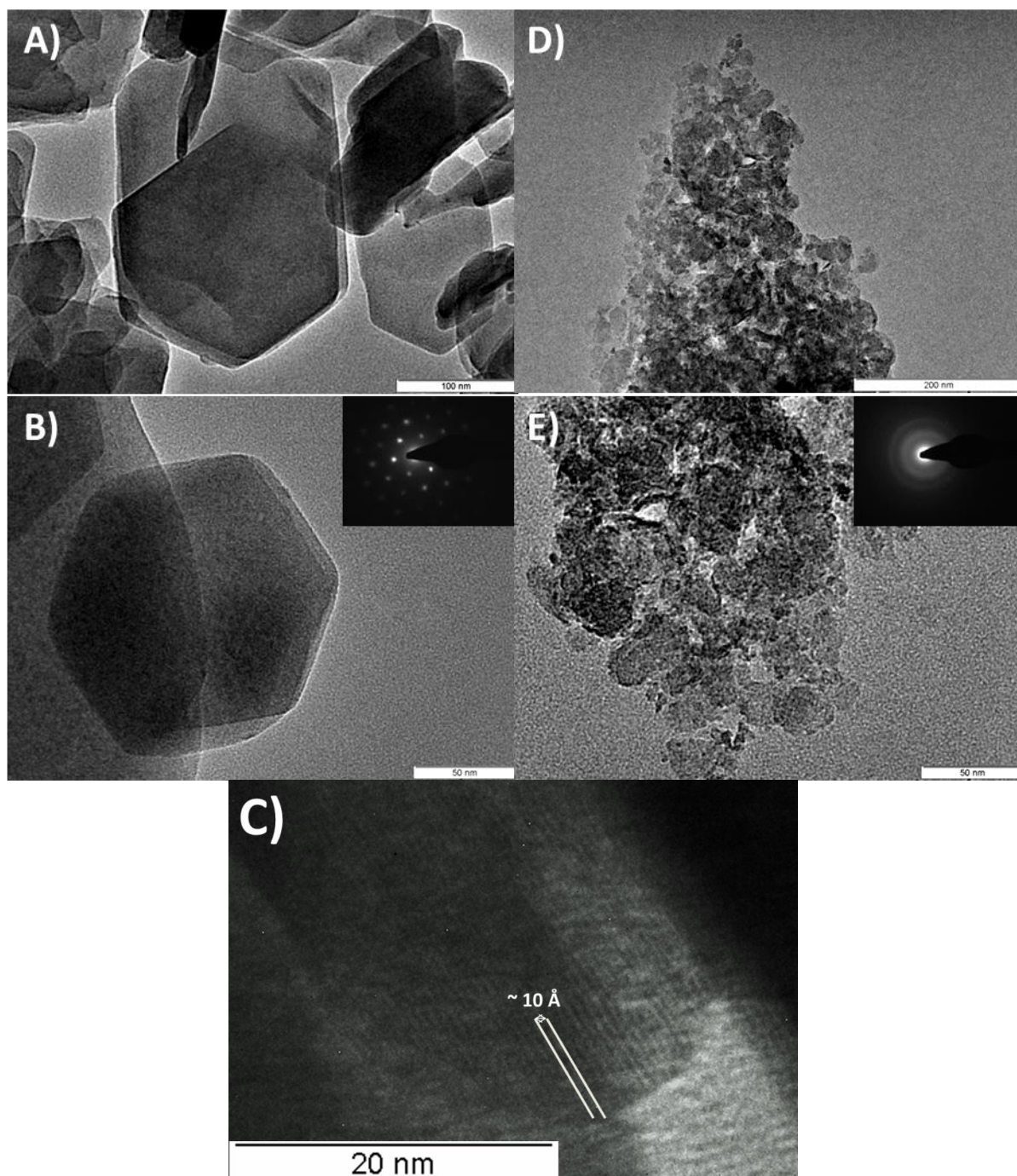


Figure 40: Clichés de MET des composés A), B) et C) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$ et D) et E) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ à différents grossissements.

5. Conclusion

La première partie de l'étude a montré qu'il est possible d'obtenir des matériaux HDL avec une composition contrôlée ceci au niveau du rapport cationique mais aussi de la nature de l'anion à intercaler entre les feuillets par la méthode de coprécipitation. Une série de composés de formule générale $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ a pu être obtenue avec un taux de Co

croissant. Des HDL hybrides et des composites ont également été préparés par cette méthode. La méthode de synthèse par oxydation sous air ou sous O_2 , permet, quant à elle, de parvenir à des matériaux HDL monométalliques $Co^{II}Co^{III}-CO_3$ avec des rapports Co^{II}/Co^{III} élevés et assez inattendus pour des phases HDL expliqués par une oxydation faible des cations Co^{II} en Co^{III} . Enfin, l'oxyde de graphène réduit, provenant d'une réaction d'oxydation/exfoliation puis réduction en milieu alcalin à partir du graphite, apparait sous la forme de particules microniques jouant le rôle de support de croissance pour des plaquettes HDL, quant à elles de dimensions nanométriques.

Chapitre III :

Analyse structurale et étude de l'ordre local

1. Diffraction des Rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) est la technique de choix pour l'étude de matériaux cristallisés. En ce qui concerne la structure des HDL (paragraphe I.1.2), elle résulte principalement de feuillets empilés définissant l'espace interlamellaire où sont localisés les anions et les molécules d'eau. Il s'agira donc de pouvoir connaître le mode d'empilement des feuillets, la symétrie, la taille des domaines cristallisés et l'organisation structurale de l'espace interlamellaire.

1.1 Phases coprécipitées

1.1.1 Phases $M^{II}Al$ et $M^{II}Fe$

Les diffractogrammes X des phases contenant les cations de métaux de transition 3d Co, Ni, Fe sont présentés sur la figure 41A et B. Tous ces tracés démontrent l'obtention d'une phase HDL par la présence des raies caractéristiques (00 l) et (110) indexées dans un groupe d'espace R-3m comme vu dans le chapitre introductif au paragraphe I.1.2. La position en 2 θ des pics de diffraction (00 l) et (110) renseigne directement sur les valeurs de paramètres de maille, c et a respectivement. Comme vu précédemment, le paramètre intrafeuillelet a est relié à la nature des cations (rayon ionique) constituant le feuillet et leur rapport alors que le paramètre de maille c , défini dans la direction d'empilement des feuillets, dépend de l'épaisseur des feuillets et de la nature de l'anion intercalé. La distance interlamellaire peut être calculée en utilisant la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \lambda / (2 \cdot \sin\theta)$$

où λ représente la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} la distance entre deux plans d'atomes consécutifs et appartenant à la même famille de plans (hkl) et θ l'angle de diffraction.

Des valeurs de distance basale de l'ordre de 7,7 Å et 8,6 Å sont rapportées pour des phases HDL carbonate et nitrate ^[7], respectivement, ceci de façon indépendante de la nature des cations intrafoliaires.

La largeur importante des raies (00 l) à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) ainsi que le faible rapport signal / bruit témoignent d'une faible cristallinité des matériaux

(Figure 41A et B). Celle-ci est liée aux conditions de synthèse choisies (addition rapide, aucun vieillissement) qui limitent la croissance des cristallites. Le calcul de la taille des domaines de cohérence L dans le matériau a pu être réalisé en prenant la largeur intégrale β des raies et la position du pic de diffraction repérée par l'angle θ , ceci en utilisant la relation de Scherrer ^[154] et en négligeant la largeur à mi-hauteur expérimentale compte tenu de la largeur des pics observés:

$$L = \lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$$

L : taille moyenne apparente des domaines de cohérence pondérée en volume.

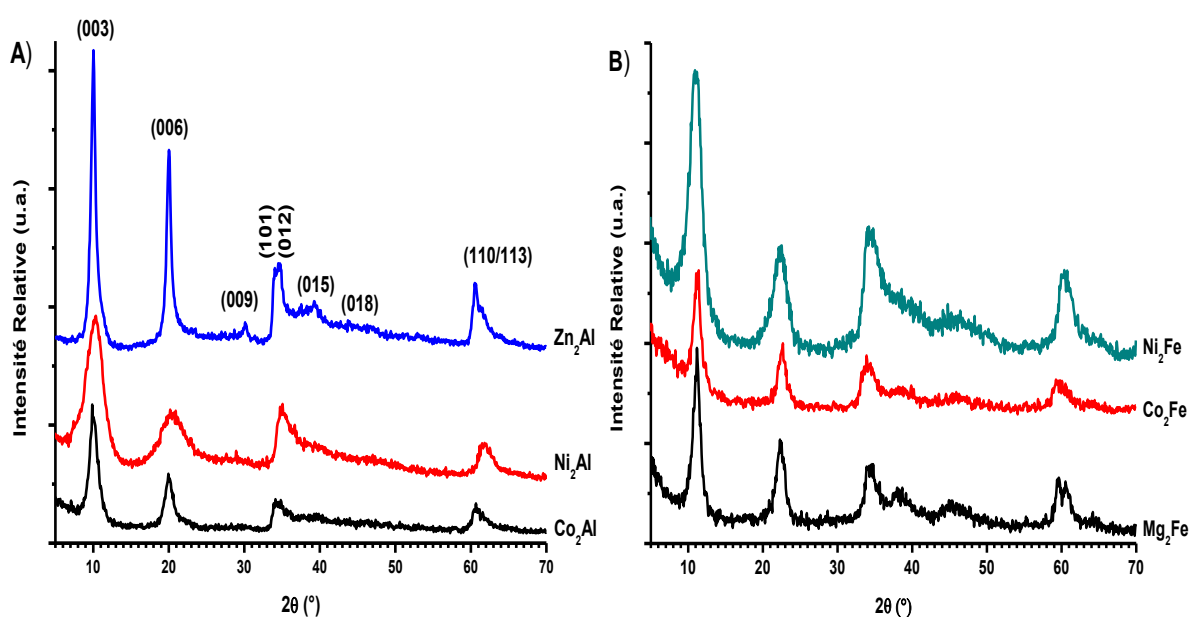


Figure 41 : Diffractogrammes X des phases HDL contenant des cations A) Al^{3+} , et B) Fe^{3+} .

Les paramètres de maille a et c des phases et la longueur des domaines de cohérences L ont été regroupés dans le Tableau 9. Une distance interlamellaire ($d_{\text{interlamellaire}}$) proche de 7,7 Å obtenue dans le cas des phases contenant Fe^{3+} témoigne donc de la formation d'HDL intercalés par les anions carbonate. Une distance voisine de 8,6 Å est obtenue dans le cas des phases contenant Al^{3+} , caractéristique de la formation de phases intercalées par les anions nitrate. Malgré les précautions prises lors de la synthèse par coprécipitation sous flux de N_2 , les phases au Fe sont polluées par des anions carbonate. La DRX permet ainsi de lever l'ambiguïté $\text{NO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ décelée par IRTF.

La longueur des domaines de cohérence selon la direction $[00l]$ qui correspond à la direction

d'empilement des feuillets passe de ~ 103 à ~ 28 Å selon la composition des HDL (Tableau 9). On peut en déduire un nombre de feuillets empilés de façon ordonnée qui est de 13 pour ZnAl, 3 pour NiAl et 5 pour NiFe ; la présence du Co dans les feuillets provoque une légère augmentation du nombre de feuillets, 8 pour CoAl au lieu de 3 pour NiAl.

Tableau 9: Paramètres de maille et longueur des domaines de cohérence calculés à partir des raies de diffraction X (00 l) et (110) pour les phases M^{II}Al et M^{II}Fe.

	Zn ₂ Al	Co ₂ Al	Ni ₂ Al	Mg ₂ Fe	Co ₂ Fe	Ni ₂ Fe
d_{interlamellaire} (Å ± 0,1)	8,6	8,8	8,5	7,7	7,8	8,0
Paramètre de maille c (Å ± 0,3)	25,8	26,4	25,5	23,1	23,4	24,0
L₀₀₁ (Å)	103	57	28	57	54	33
Nbre feuillets empilés	13	8	3	8	8	5
Paramètre de maille a (Å ± 0,01)	3,05	3,05	3,05	3,02	3,12	3,07
L₁₁₀ (Å)	67	55	48	40	35	38

1.1.2 Phases (Co_xNi_{1-x})₂Al-NO₃

Les diffractogrammes X des échantillons (Co_xNi_{1-x})₂Al-NO₃ présentés sur la figure 42 confirment, ici aussi, la formation de composés de type HDL, ceci quelle que soit la valeur de x . Pour une analyse plus complète des données de diffraction X, les paramètres de maille a et c et la taille des domaines cohérents ont été déterminés à l'aide du programme Fullprof (Tableau 10) en considérant l'ensemble du diagramme et utilisation de la méthode Le Bail ainsi que de la fonction de profil Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt TCH. La distance interlamellaire moyenne ($d_{\text{interlamellaire}} \approx 8,67$ Å) est cohérente avec la présence d'anions nitrate intercalés ^[7]. Cependant, de par la largeur des pics (00 l), on ne peut pas exclure une contamination de l'espace interfoliaire par des anions carbonate comme suggéré par les analyses IRTF présentées dans le chapitre précédant. La possible contamination en surface uniquement des plaquettes n'est, quant à elle, pas observable par DRX.

Pour ces échantillons, la longueur des domaines de cohérence selon la direction [00 l], passe de ~ 25 à ~ 55 Å (soit un nombre de feuillets ordonnés selon c variant de $25/8,72 \approx 3$ à $57/8,88 \approx 7$) lors de l'insertion du cobalt dans la phase HDL (Tableau 10), tandis que la valeur de la longueur de cohérence selon la direction [110] est quasi-constante, aux environs de 60 Å.

Il est à noter que ces valeurs déterminées par affinement du profil de raies ne sont pas très éloignées de celles déterminées par la loi de Scherrer pour les phases $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$ et $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ (Tableaux 9 et 10). Bien que cette dernière méthode ne prenne pas en compte la globalité du diagramme X, elle permet cependant une bonne estimation des paramètres structuraux.

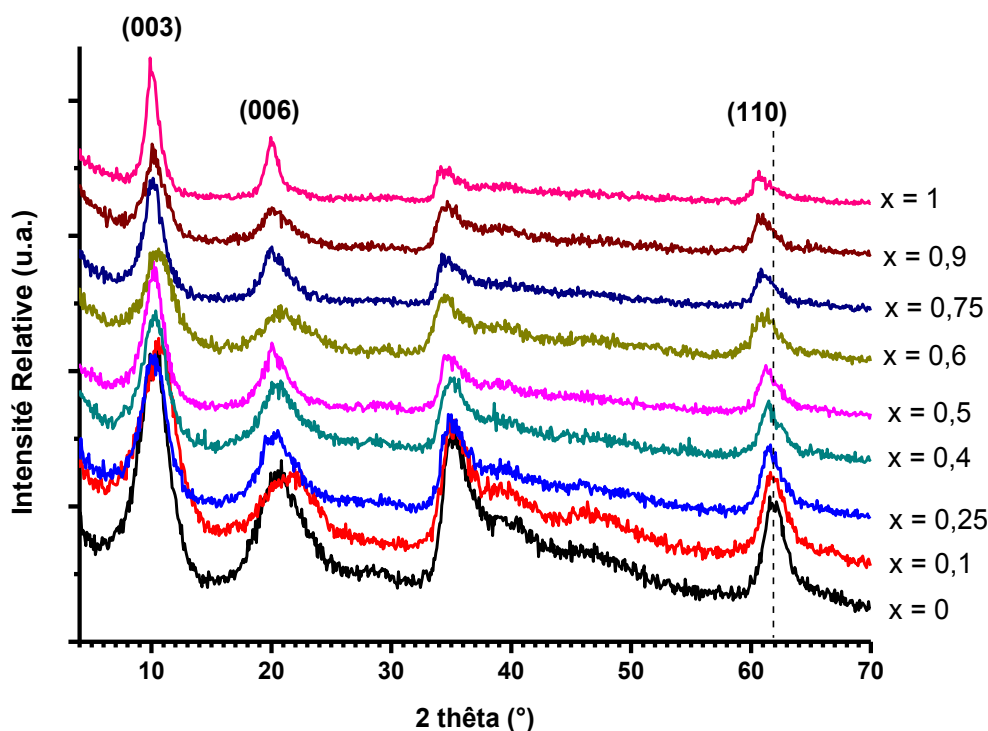


Figure 42: Diffractogrammes X des composés $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$.

Tableau 10: Paramètres de maille et taille des domaines de cohérence des composés $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ obtenus à partir de l'affinement des diagrammes X par ajustement Le Bail sur le profil global et utilisation de la fonction TCH.

x	Paramètre de maille a (Å)	Paramètre de maille c (Å \pm 0,03)	$d_{\text{interlamellaire}}$ (Å)	L_{001} (Å \pm 1)	L_{110} (Å \pm 1)
0	3,007 (5)	26,17	8,72 (2)	24	57
0,1	3,005 (4)	25,38	8,46 (3)	20	40
0,25	3,008 (3)	26,61	8,87 (5)	31	53
0,4	3,011 (6)	25,86	8,62 (5)	31	52
0,5	3,024 (2)	26,59	8,86 (4)	37	57
0,6	3,030 (4)	26,27	8,76 (3)	26	68
0,75	3,032 (7)	26,04	8,68 (2)	46	64
0,9	3,037 (3)	26,25	8,75 (4)	47	50
1	3,045 (3)	26,63	8,88 (4)	57	58

L'évolution théorique du paramètre de maille a pour la solution solide $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ en fonction du taux de substitution x peut être calculée en utilisant la loi de Végard. La valeur de a est ici directement liée à la distance moyenne entre deux cations voisins dans le feuillet et donc à la différence entre les rayons ioniques de Ni^{2+} et de Co^{2+} [155, 156]. Ainsi:

$$\frac{da}{dx} = \frac{\partial a}{\partial r} \times \frac{\partial r}{\partial x} = \sqrt{2} \times \Delta r$$

où r est la différence entre les rayons ioniques avec $r_{\text{Co}^{2+}} = 0,72 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,69 \text{ \AA}$ [126]. Comme le rapport $M^{\text{II}}/M^{\text{III}}$ est constant, on peut écrire:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right) = (1-x)(r_{\text{Co}^{2+}} - r_{\text{Ni}^{2+}}) \cdot \sqrt{2} = 0,042 (1-x)$$

Ainsi, pour des valeurs de x supérieures à 0,4, une variation linéaire du paramètre de maille affiné a en fonction de x existe (Figure 43). Pour des valeurs plus faibles de x , le paramètre de maille a est presque constant. Par conséquent, pour $x \leq 0,4$, la composition de la phase cristalline HDL responsable des pics de diffraction diffère de celle globale des échantillons ; on s'éloigne donc dans ce cas de la notion de solution solide. Puisque le paramètre de maille demeure constant et semblable à celui de $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$, une explication possible est que le cobalt ait précipité avec les ions Al en excès sous forme de composés amorphes parallèlement à la phase cristalline Ni_2Al . En revanche, pour les phases avec $x \geq 0,4$, l'évolution de a en fonction de x est en accord avec la formation d'une solution solide montrant donc la substitution progressive des cations Ni^{2+} par des cations Co^{2+} .

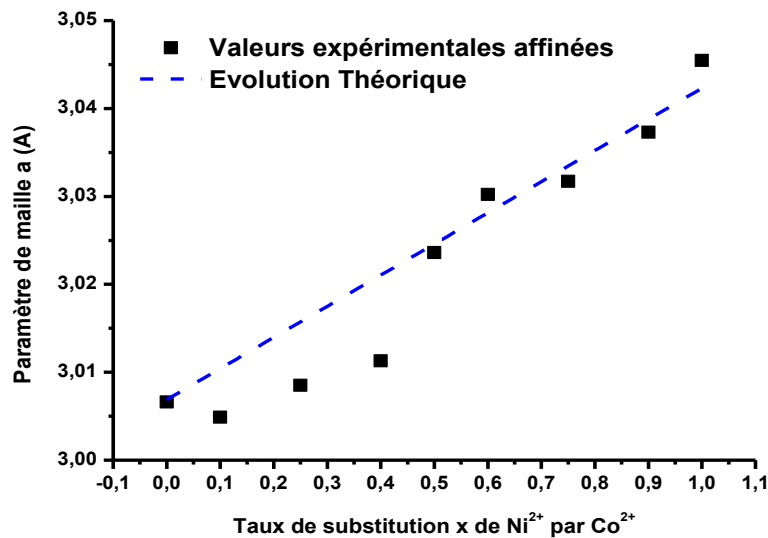


Figure 43: Evolution du paramètre de maille a en fonction de x pour les composés $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$.

1.1.3 Comparaison $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3/\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$

Le diffractogramme X de $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$ (Figure 44) présente un profil typique d'une phase HDL avec un désordre d'empilement caractérisé par un élargissement asymétrique très prononcé des réflexions ($h0l/0kl$) dans la région des 2θ moyens (Warren fall), alors que les réflexions ($00l$) et ($110/113$) demeurent fines ^[58]. En raison de ce désordre, les paramètres de maille a et c ont été déterminés à partir de la position des réflexions ($00l$) et (110) respectivement, ajustée à l'aide d'une fonction pseudo-voigt en mode *fit single peak*. Les paramètres suivants ont ainsi pu être déterminés: $a = 2xd_{110} = 3,063$ (2) Å, $c = 3xd_{003} = 22,63$ (2) Å et $d_{003} = 7,54$ Å. De plus, la taille des domaines cohérents a été estimée par application de la loi de Scherrer pour ces mêmes pics. Les dimensions calculées sont égales à $L_{00l} = 325$ Å et $L_{110} = 500$ Å. Les valeurs comparées dans le Tableau 11 avec celles obtenues pour la phase $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ synthétisée dans les mêmes conditions montrent bien une cristallinité plus importante pour la phase $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$. L'analyse par DRX confirme donc les différences morphologiques observées par microscopie électronique dans le chapitre précédent et souligne par conséquent le rôle très important des anions sur la structure et la cristallinité des phases HDL.

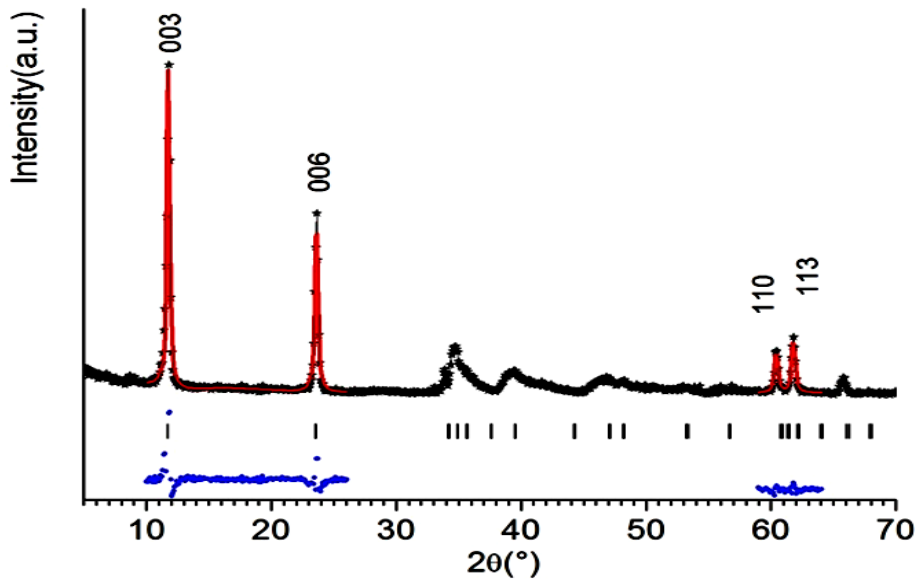


Figure 44: Diffractogramme X du composé $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$.

Tableau 11: Comparaison des paramètres de maille et des tailles des domaines de cohérence pour les composés $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ et CO_3 .

Composé	Paramètre a (Å)	d interlamellaire (Å $\pm 0,03$)	L_{00l} (Å ± 1)	L_{110} (Å ± 1)
$\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$	3,063 (2)	7,54	325	500
$\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$	3,045 (3)	8,88	57	58

1.2 Phases $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$

1.2.1 Synthèse sous air

Pour l'échantillon $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ synthétisé sous air pendant 60 h (Figure 45), les paramètres de maille ont été déterminés: $a = 3,0468 (9) \text{ \AA}$, $c = 22,66 (1) \text{ \AA}$. La distance interlamellaire est égale à $7,55 \text{ \AA}$, identique à celle observée pour $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$ confirmant de ce fait la présence des anions carbonate dans l'espace interfoliaire ^[7] pour compenser l'excès de charges positives créés par l'oxydation partielle des cations Co^{2+} en Co^{3+} dans les feuillets.

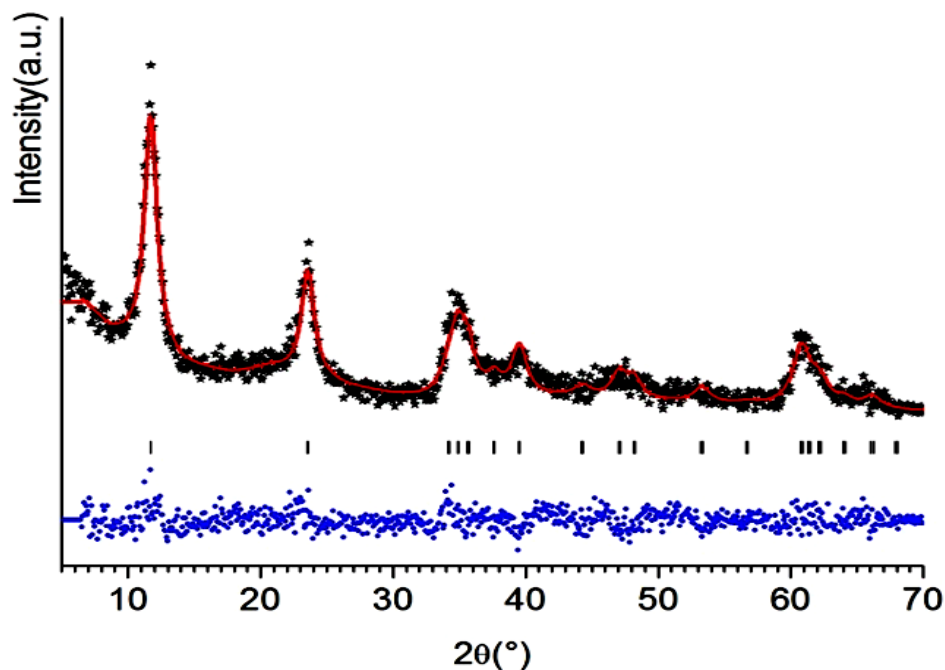


Figure 45: Résultat de l'affinement du profil global du Diffractogramme X du composé $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ synthétisé sous air, par la méthode de Le Bail (sans contrainte structurale) et utilisation de la fonction de profil TCH en considérant un élargissement anisotrope des raies lié à des effets de taille (en rouge le profil affiné).

Il est à noter que la prise en compte d'un effet de microstructure du matériau sur l'élargissement des raies de diffraction a été essentielle pour atteindre des facteurs de désaccord les plus faibles possibles. Cet élargissement est anisotrope, il dépend donc des indices de Miller hkl des différentes raies et est attribué principalement à un effet de (petite) taille des domaines de cohérence. Pour traiter cet effet de taille anisotrope, la contribution Lorentzienne de la fonction TCH est modélisée par une combinaison linéaire d'harmoniques sphériques. Les paramètres affinés permettent le calcul des tailles apparentes moyennes des cristallites dans les différentes directions $[hkl]$ ^[157]. Les valeurs obtenues selon les directions

[110] et [00l] sont $L_{110} = 53 \text{ \AA}$ et $L_{00l} = 45 \text{ \AA}$, proches des valeurs obtenues pour les phases Co_2Al et Co_2Fe coprécipitées. La grande affinité avec les anions carbonate associée à des temps de synthèse longs ne permettent donc pas, avec cette méthode de synthèse par oxydation topochimique, d'obtenir une cristallinité élevée des matériaux HDL.

1.2.2 Synthèse sous O_2

Les analyses DRX des composés obtenus par la méthode de synthèse sous oxygène ont montré l'obtention de phases HDL pour des temps de bullage d'oxygène de 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 6 et 8 h. Des temps plus longs ont également été appliqués afin d'augmenter le taux de Co^{III} mais une impureté se forme (Figure 46). Les pics de diffraction peu intenses correspondants sont toutefois attribués à ceux de l'oxyhydroxyde $\text{CoO}(\text{OH})$ faiblement cristallisé [158-160]. Lorsque la synthèse est réalisée sans aucun bullage d'oxygène, le produit obtenu correspond à l'hydroxyde lamellaire de cobalt de structure brucite $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ [161]. La synthèse des phases HDL procède donc bien par un processus d'oxydation topochimique d'une partie des cations Co^{II} en Co^{III} dans le composé $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ qui s'accompagne d'un changement de la distance interlamellaire dû à l'intercalation d'anions afin de contrebalancer la charge positive induite.

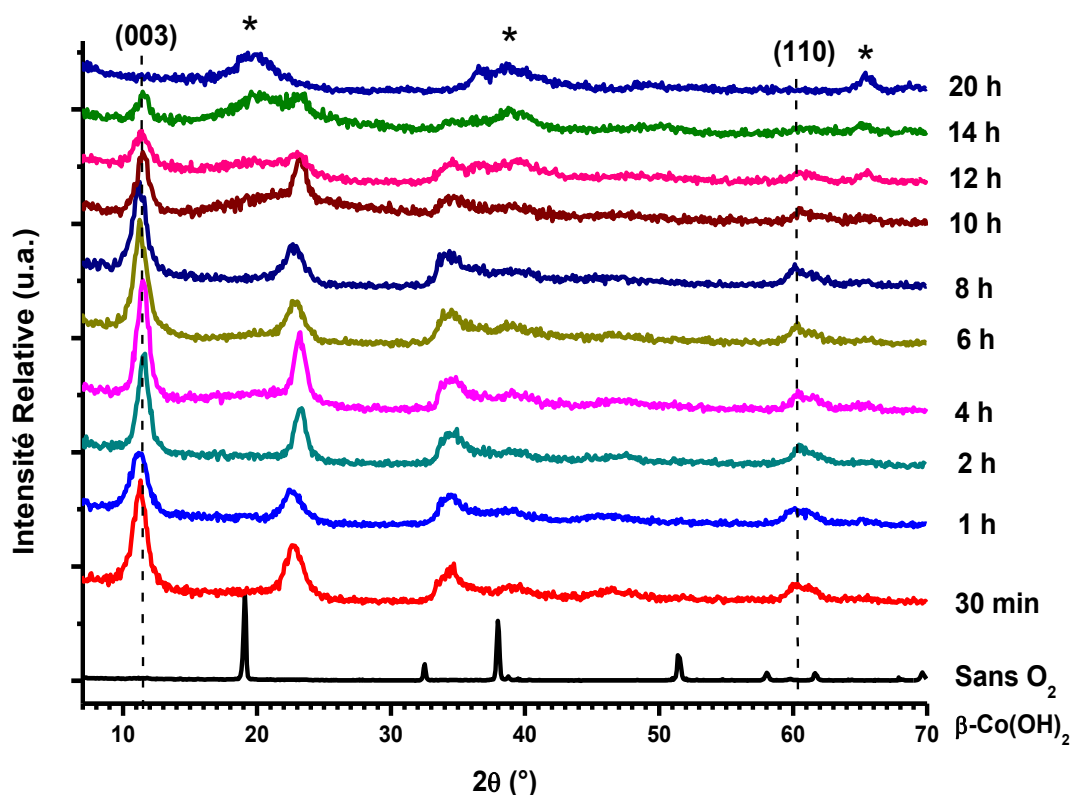


Figure 46: Diffractogrammes X des phases $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ obtenues pour différents temps d'oxydation à l' O_2 (* correspond à $\text{CoO}(\text{OH})$).

Les paramètres de maille ont ici été déterminés simplement à partir de la position des raies (00 l) et (110) et sont rassemblés dans le Tableau 12. Les distances interlamellaires sont cohérentes avec l'obtention de phases intercalées par des anions carbonate. La largeur de la raie (110) dans la série de composés Co^{II}Co^{III} suggère un désordre élevé pour l'intrafeuillet, rendant difficile la détermination de a . Il semble néanmoins que a reste constant donc n'est pas sensible au taux d'oxydation du cobalt. Cependant, les taux de Co^{III} sont faibles dans chaque cas, sans doute trop faibles pour observer un effet sur le paramètre de maille même si la différence entre les rayons ioniques est marquée ($r_{\text{CoII}} = 0,78 \text{ \AA}$ et $r_{\text{CoIII}} = 0,63 \text{ \AA}$ ^[126]).

Tableau 12: Paramètres de maille déduits de la position des raies 00 l et 110 pour les phases Co^{II}Co^{III}-CO₃ synthétisées sous O₂.

T _{O2} (h)	Co ³⁺ /Co _{tot} (%)	Paramètre a ($\text{\AA} \pm 0,01$)	Paramètre c ($\text{\AA} \pm 0,1$)	$d_{\text{interlamellaire}}$ ($\text{\AA} \pm 0,01$)
0,5	7	3,08	23,5	7,83
1	10	3,08	23,5	7,82
2	12	3,07	22,9	7,64
4	13	3,07	23,1	7,70
6	14	3,07	23,6	7,85
8	16	3,07	23,6	7,87

1.3 Hybride Co₂Al-ABTS

Deux phases hybrides Co₂Al-ABTS et Zn₂Al-ABTS ont été préparées par coprécipitation comme décrit dans le paragraphe II.1.3. L'analyse par diffraction des rayons X des produits obtenus confirme l'obtention d'hybrides avec une distance interlamellaire de 21,3 \AA calculée à partir des raies (003) et (006) pour Co₂Al-ABTS et 20,8 \AA pour Zn₂Al-ABTS (Figure 47). Ces distances interlamellaires sont en accord la taille de la molécule organique bifonctionnelle ABTS qui se situe aux alentours de 20 \AA ^[162]. Le paramètre de maille a a également été déterminé à partir de la position de la raie (110). La valeur de 3,05 \AA est identique à celle calculée pour la phase Co₂Al-NO₃. Qualitativement, au vu des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction (110) et (01 l), caractéristiques de l'intrafeuillet, qui sont quasi semblables, la cristallinité des feuillets semble être la même que dans le cas de la phase nitrate.

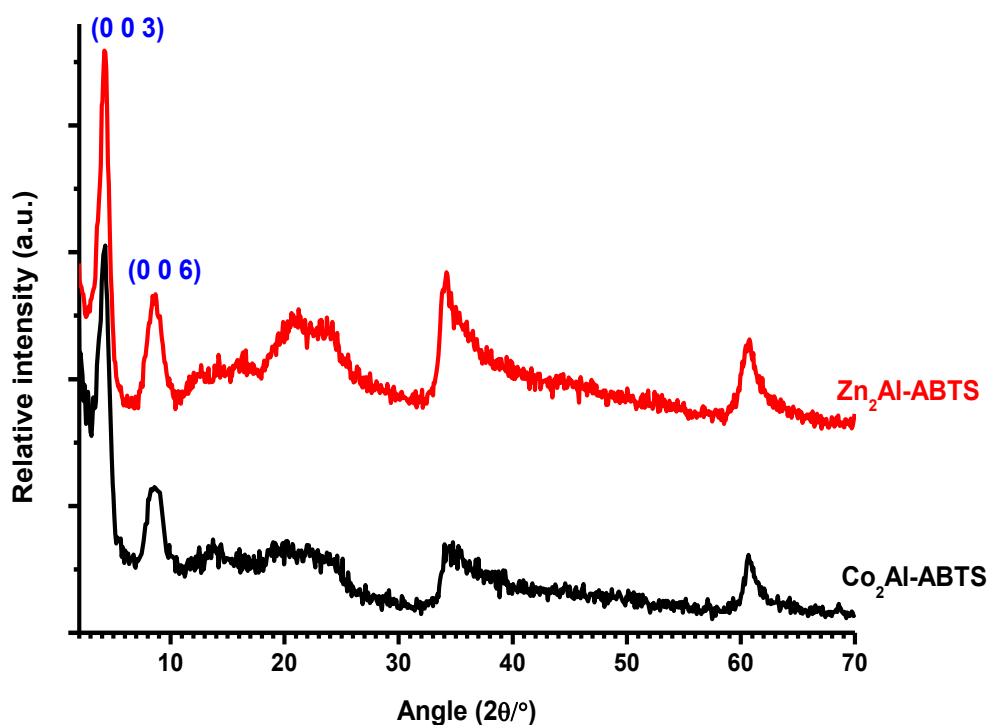


Figure 47: Diagrammes X des hybrides $\text{Co}_2\text{Al-ABTS}$ et $\text{Zn}_2\text{Al-ABTS}$.

1.4 Composites HDL@GOr

Les différents composites obtenus par synthèse par coprécipitation ou oxydation à l'air en présence de GO ont été également analysés par DRX.

1.4.1 Graphite et GOr

Les diffractogrammes X du graphite et du GOr confirment les différences observées par MEB. Dans le cas du graphite, la raie (002), traduisant l'empilement des feuillets de graphène, est très fine et intense en accord avec une cristallinité élevée. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par microscopie où un grand nombre de feuillets graphite plats et lisses parfaitement empilés est observé. L'oxydation des feuillets et l'exfoliation se traduisent par la perte de la cristallinité lamellaire. Après traitement par la méthode de Hummers, la raie (002) devient très large et son centre de gravité est déplacé vers les plus bas 2θ (Figure 48). La distance interfeuillelet calculée à partir de cette raie est de 3,37 Å dans le cas du graphite et passe à plus de 4 Å dans le cas du GOr. Les quelques feuillets restant empilés sont ainsi plus écartés que dans le cas du graphite de par les liaisons créées à leur surface et précédemment mises en évidence par les spectroscopies vibrationnelles IRTF et Raman.

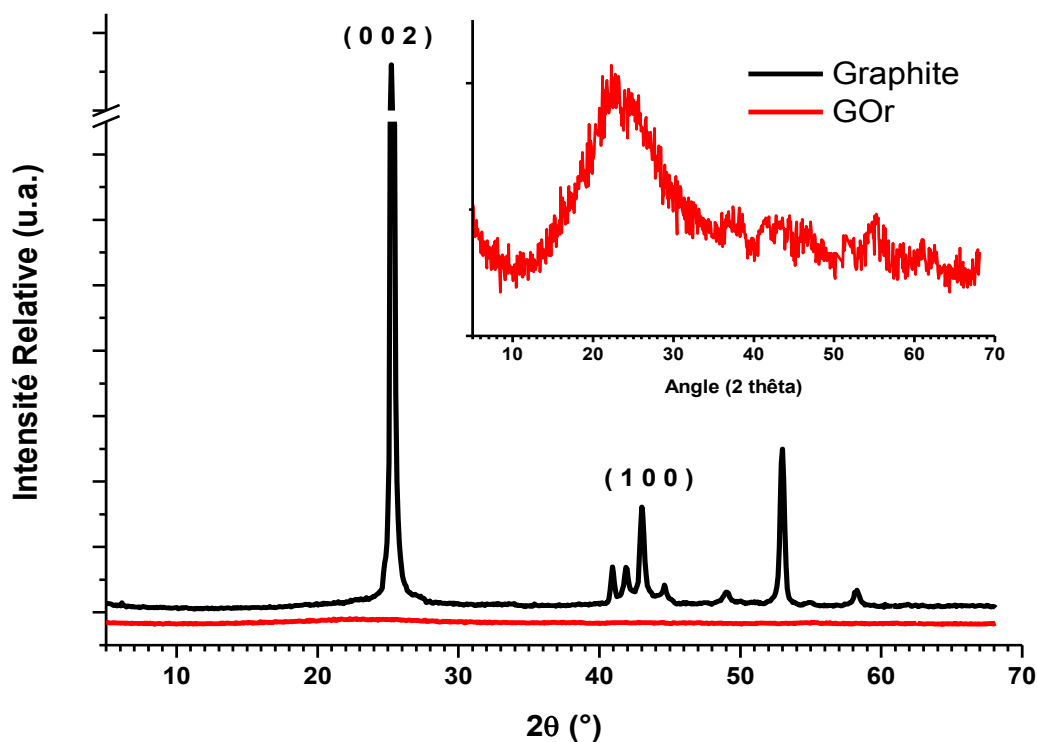
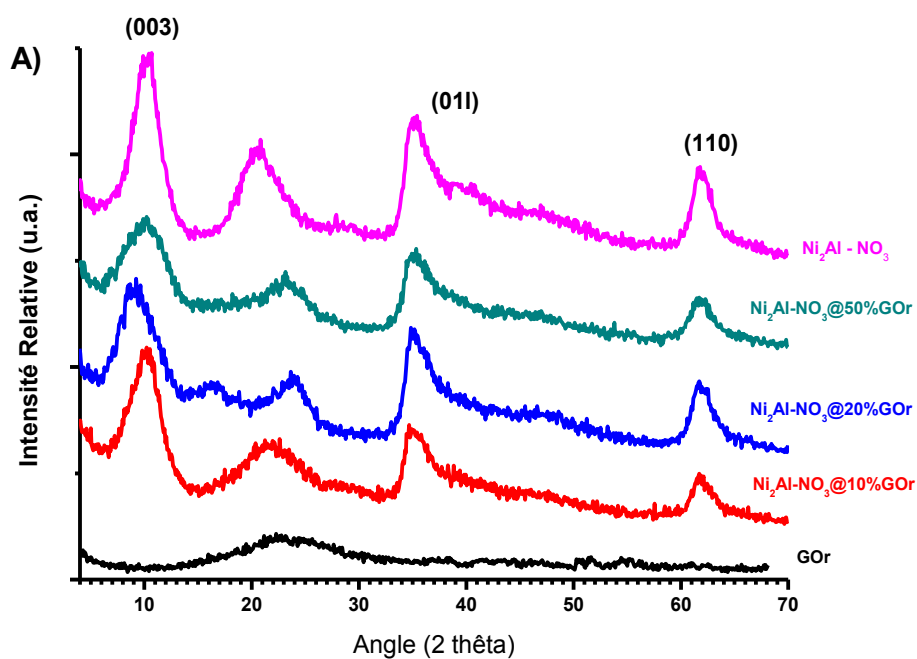


Figure 48: Diffractogrammes X du graphite et du GOR.

1.4.2 $(Co_xNi_{1-x})_2Al-NO_3@GOR$

Les composites obtenus par coprécipitation de Co_2Al-NO_3 , Ni_2Al-NO_3 et $Co_1Ni_1Al-NO_3$ et contenant 10, 20 et 50 % de GOR montrent la même tendance en fonction du taux de GOR inséré (Figure 49 A, B et C).



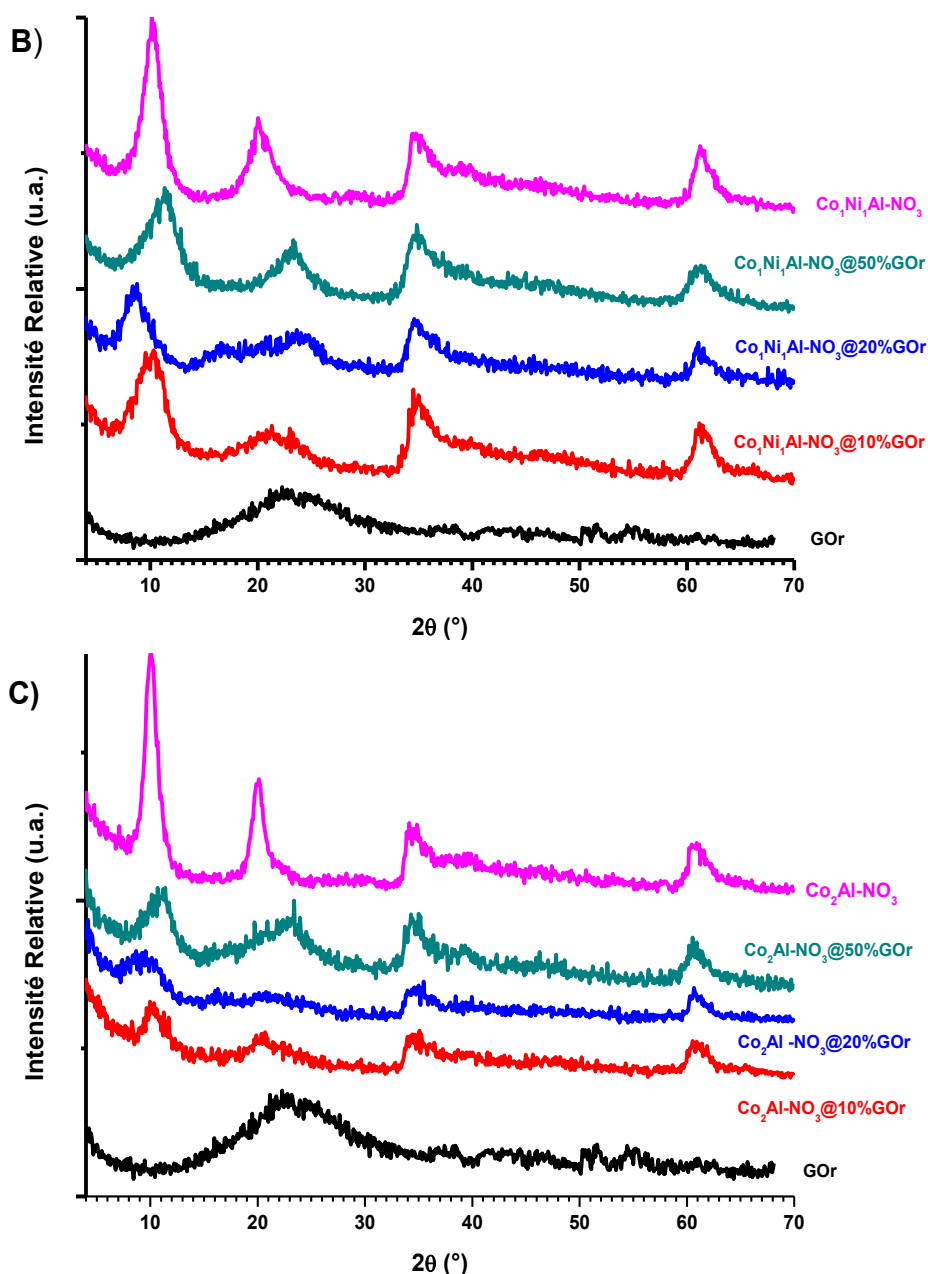


Figure 49: Diffractogrammes X des composites avec 10, 20 et 50 % en masse de GOr pour A) $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$, B) $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Al-NO}_3$ et C) $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$.

Dans les trois cas, il est observé :

- Pour les composites à 10 % de GOr, une distance interlamellaire de $8,6 \text{ \AA}$ correspond à une phase HDL- NO_3 avec une cristallinité des feuillets semblable à celle de la phase sans GOr (raies (01 \bar{l}) et raie (110)) mais présentant un empilement lamellaire plus faible (raies (00 \bar{l}) plus larges et moins intenses) ;
- Pour les composites à 20 % de GOr, le décalage de la raie (003) vers les plus basses valeurs de 2θ traduit une distance interlamellaire de $10,4 \text{ \AA}$. Cette augmentation peut

être attribuée à une perturbation de l'empilement des feuillets HDL en présence des feuillets de GOr. La cristallinité des feuillets, quant à elle, ne semble pas être modifiée ;

- Pour les composites à 50 % de GOr, la raie (003) est décalée vers les plus grandes valeurs de 2θ et correspond à une distance interlamellaire de 7,7 Å, ce qui traduit la formation de phases HDL-CO₃. La présence des anions carbonate dans le milieu malgré l'utilisation d'eau désionisée et le maintien de la réaction sous N₂ est sans doute liée à la décomposition des fonctions acides carboxyliques en CO₂, lors de la réduction partielle du GO en milieu NaOH, se solubilisant ensuite en CO₃²⁻ au pH de synthèse (9,5). Une fois encore, la cristallinité des feuillets ne semble pas être affectée.

La présence de GOr a donc un effet limitant sur la cristallisation des HDL (comme observé par MEB) principalement selon la direction [00/], correspondant à l'empilement des feuillets. Son effet est aussi marqué sur la distance interfeuillets, par intercalation partielle du GOr (hypothèse restant à vérifier) ou encore en produisant des anions carbonate par réaction en milieu basique.

1.4.3 Co^{II}Co^{III}-CO₃@GOr

Les composites avec 10 % et 20 % de GOr obtenus par oxydation de Co(OH)₂ à l'air présentent une organisation un peu différente de celle des composites obtenus par coprécipitation. Dans ce dernier cas, la phase obtenue est toujours une phase HDL-CO₃. Pour 10 % de GOr, le diffractogramme X est ainsi similaire à celui du composé obtenu sans GOr. En revanche, pour 20 % de GOr, l'information sur l'empilement est presque totalement perdue, les raies (00*l*) devenant très faiblement définies. Il semblerait donc que le composé HDL soit totalement exfolié dans ce cas précis avec cependant un maintien de l'organisation intrafeuille, la raie (110) à $2\theta \approx 61^\circ$ demeurant visible. Le pic large et de faible intensité, observé aux alentours de 20-30 °/2θ, peut être attribué au GOr (Figure 50).

Quelle que soit la phase HDL employée, le GOr perturbe l'empilement des feuillets HDL. Ceci est probablement lié à des interactions importantes entre les feuillets HDL chargés positivement et les feuillets de GOr encore partiellement fonctionnalisés et chargés négativement. Le GOr agit ainsi comme un centre de nucléation multipliant les germes HDL au détriment de leur croissance.

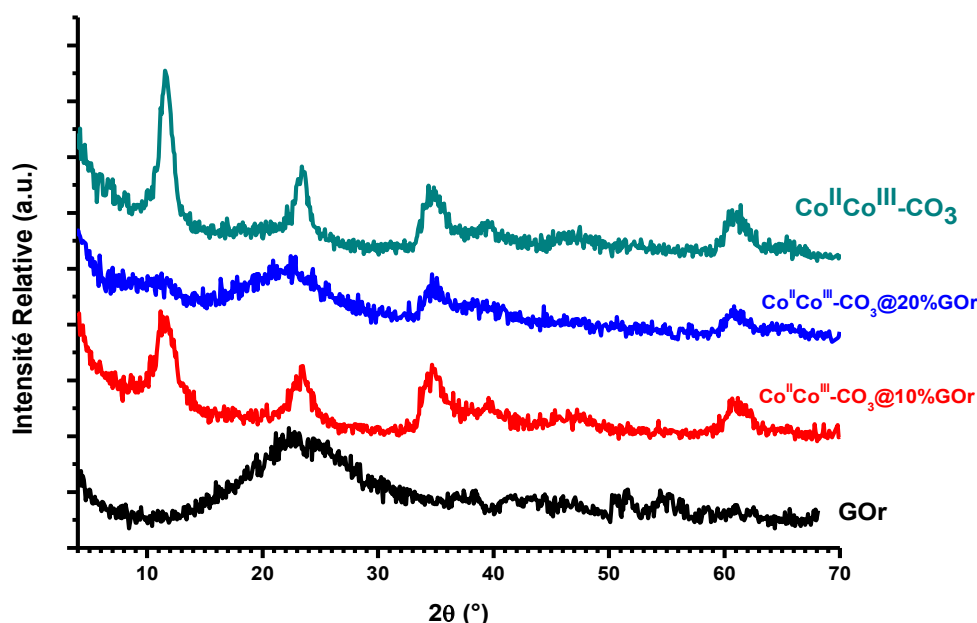


Figure 50: Diffractogrammes X des composites $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3\text{@GOr}$.

1.4.4 $\text{Co}_2\text{Al-ABTS@GOr}$

Le dernier composite examiné est celui obtenu avec la phase HDL-ABTS hybride. Le maintien de l'ABTS en tant qu'anion intercalé est important pour les applications comme matériau de bioélectrodes pour lesquelles le médiateur redox joue un rôle clé (cf chapitre introductif). Le pourcentage de GOr employé a été limité à 10 % afin de minimiser les risques de perturbation du GOr sur l'intercalation du médiateur tout en conservant le rôle positif des feuillets de GOr sur la conductivité du composite. L'analyse DRX du composé obtenu est présentée sur la figure 51.

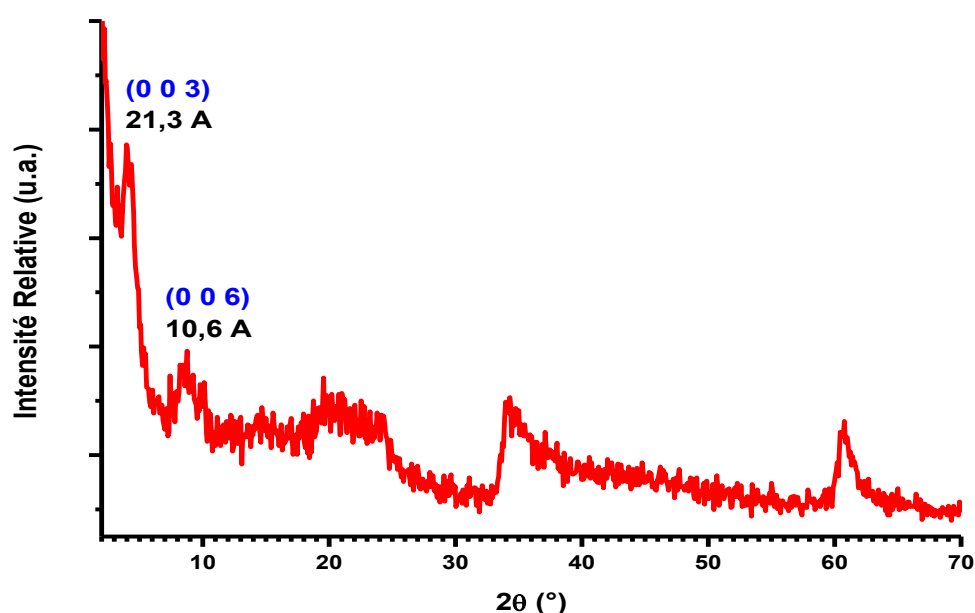


Figure 51: Diffractogramme X du composite $\text{Co}_2\text{Al-ABTS@10\%GOr}$.

La distance interlamellaire calculée est identique à celle du composé $\text{Co}_2\text{Al-ABTS}$ sans GOr; à ce faible taux de GOr, l'intercalation de l'ABTS n'est donc pas perturbée. Les intensités des raies (00 l) sont cependant plus faibles que pour le matériau hydride seul, confirmant ainsi le rôle négatif du GOr sur l'empilement des feuillets HDL. La cristallinité intrafeuille reste identique à celle du composé sans GOr.

2. Etude de l'ordre local

Contrairement à la DRX qui fournit une image moyenne de la structure du matériau, d'autres techniques d'analyse permettent de sonder localement l'organisation autour de chaque atome. C'est le cas de l'absorption des rayons X avec l'étude de la structure fine après le seuil d'absorption (Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS) ou bien celui très particulier de l'analyse des Fonctions de Distribution de Paires (PDF) à partir des données de diffusion des rayons X. Enfin, certaines spectroscopies renseignent sur le degré d'oxydation de l'atome sondé (XPS) voire également sur le type de symétrie locale porté par cet atome (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES). Une description plus précise de ces techniques (XAS, PDF, XPS) est proposée en annexe. Ainsi, l'une des particularités de ces trois méthodes d'analyse est, après traitement du signal obtenu, de pouvoir distinguer et quantifier les différents états d'oxydation d'un atome. Dans le cas des phases $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$, cette approche multi techniques complétée par la titration chimique a été déterminante pour observer et comprendre les arrangements atomiques dans ces phases HDL possédant des rapports $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ inhabituels. Ainsi, les changements de degré d'oxydation des atomes de Co ont été suivis dans la phase HDL $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ oxydée sous air mais aussi après différents traitements électrochimiques (voir Chapitre IV.5.5.1).

2.1 Spectroscopie de Photoelectrons X (XPS)

La spectroscopie XPS a été employée comme sonde de la surface des matériaux car elle permet de déterminer leur composition sur les toutes premières couches du matériau uniquement avec une profondeur d'analyse de 5 nm.

La déconvolution des pics $\text{Co}2p_{3/2}$ pour le matériau initial a révélé la coexistence de deux états d'oxydation pour le cobalt, avec une composante due aux cations Co^{III} à $780,0 \pm 0,1$ eV (avec une structure satellite associée à $789,8 \pm 0,1$ eV) et une composante liée à Co^{II} à $781,2 \pm$

0,1 eV (structure satellite à $785,7 \pm 0,2$ eV) (Figure 52). Ces attributions ont été possibles en utilisant la spinelle Co_3O_4 et l'HDL $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$ contenant des quantités définies de Co^{III} comme standards.

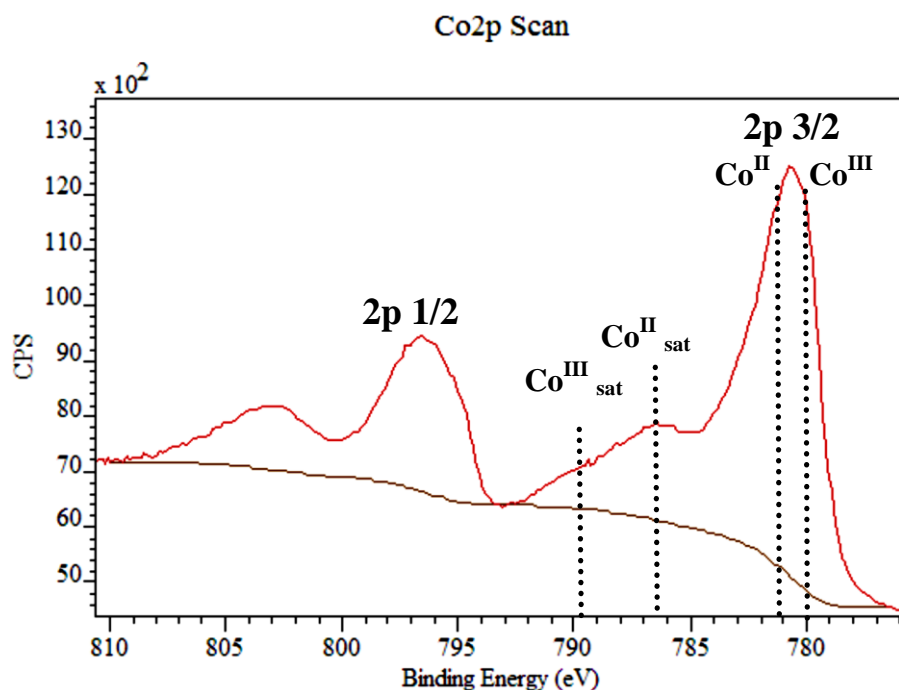


Figure 52: Spectre XPS de la raie Co2p du composé $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ oxydé à l'air.

Pour le $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$, le rapport $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}_{\text{tot}}$, calculé à partir de la déconvolution du pic Co2p, est de 0,15, une valeur très proche de celle déterminée dans le chapitre précédent grâce à la titration iodométrique, bien que légèrement plus élevée (0,12). Par conséquent, la composition chimique de surface déterminée par XPS est très légèrement différente de la formule chimique du « bulk » obtenue à partir de la titration I_2 et par les deux techniques présentées par la suite. Le matériau initial peut cependant être considéré en termes de degré d'oxydation comme assez homogène dans son ensemble (surface comprise).

2.2 Spectroscopie d'Absorption X (EXAFS/XANES)

Les analyses par XAS (XANES et EXAFS) du composé $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ synthétisé à l'air ont été réalisées au seuil K du cobalt. Il est connu que les seuils d'absorption X des atomes sont sensibles à leur environnement, c-à-d. au nombre de coordination de l'atome et à son état d'oxydation ^[163]. Les pics de faible intensité de pré-seuil d'absorption sont associés à la transition électronique dipolaire interdite $1s \rightarrow 3d$, partiellement permise dans le cas de l'hybridation des orbitales 3d et 4p. Notez qu'on observe généralement une telle hybridation

pour les environnements non-centrosymétriques d'atomes d'oxygène dans la première sphère de coordination du métal. En effet, les métaux de transition dans les emplacements tétraédriques montrent habituellement des pics de pré-seuil très intenses (en raison d'une absence de centre d'inversion) alors que ceux situés dans les emplacements octaédriques présentent un pré-seuil de très faible intensité. Le pic d'absorption principal est relié à une transition autorisée $1s \rightarrow 4p$ et l'énergie associée à sa position est considérée comme liée à un état d'oxydation moyen. L'épaule du pic correspond à la transition électronique autorisée d'un électron du noyau $1s$ vers un état $4p$ inoccupé, qui est modifié par le transfert de charge de ligand-à-métal également appelé processus « shake-down »^[164].

L'absorption à l'énergie de seuil (XANES) pour $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ est présentée en comparaison avec des produits référence : la phase HDL $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$ et Co_3O_4 (Figure 53).

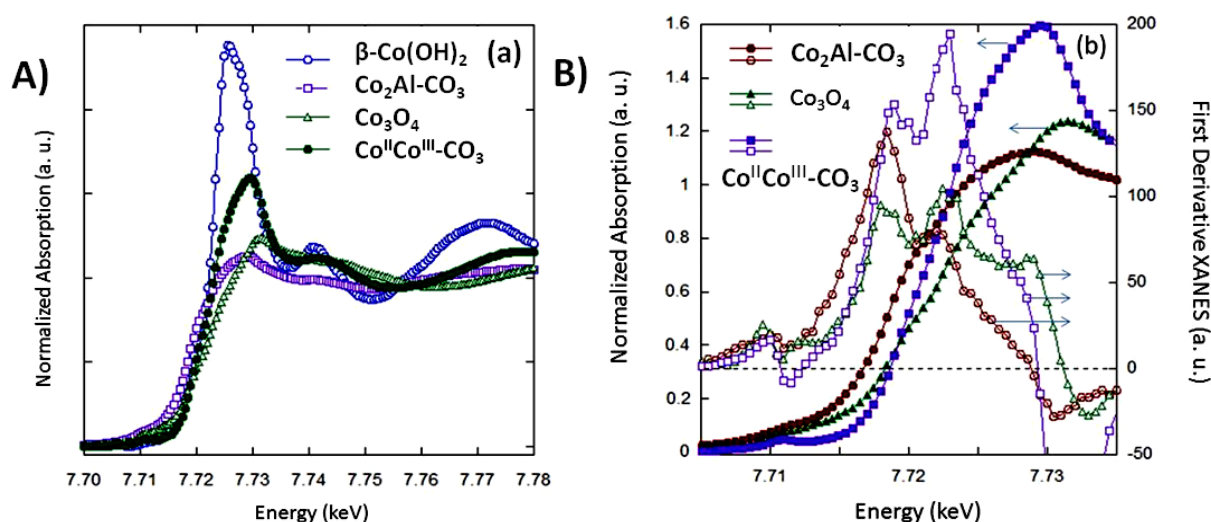


Figure 53 : Spectre XANES A) et sa première dérivée B) de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ comparé à des composés de références.

La présence d'atomes en coordinence tétraédrique de Co est habituellement dépeinte dans le cas de l'hydroxyde de cobalt de type β où 1/5 à 1/6 du Co^{II} des sites octaédriques ont été remplacés par des Co^{II} tétra coordonnés^[165]. Puisque le pré-seuil est très sensible au changement de coordination, son intensité associée, ici semblable à celle de la brucite, démontre la présence de Co en coordinence octaédrique^[166]. D'autre part, on peut noter que le seuil d'absorption (montée de seuil et raie blanche) est sensible à l'état d'oxydation ce qui entraîne un décalage de la transition $1s \rightarrow 4p$ vers une énergie plus élevée liée à une augmentation de la valence. En effet, les électrons de cœur sont plus fortement liés au noyau, leur photoionisation nécessite donc des photons d'énergies plus importantes. Ceci semble être

le cas pour $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ puisque le seuil principal est décalé vers une énergie plus élevée en comparaison à $\beta\text{-Co(OH)}_2$ ou à $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$ qui ne contiennent que des cations Co^{II} . Le tracé visualisé sur la première courbe dérivée de XANES en fonction de l'énergie permet de mesurer la position précise en énergie du processus d'absorption. Cette énergie est déterminée lorsque la première dérivée de XANES s'annule autour de 7,73 keV (figure 53 B).

La structure fine du signal EXAFS a été analysée pour identifier les variations structurales locales autour des atomes de Co dans $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$. La transformée de Fourier des spectres d'EXAFS k^3 -pondérée est présentée dans la figure 54. Les spectres n'ayant pas subi de correction de phase, les valeurs de R sont légèrement erronées et apparaissent plus courtes. Les premiers pics entre 1,0 et 2,0 Å et le deuxième pic à approximativement 2,5 Å peuvent être attribués respectivement aux chemins simples de dispersion par l'oxygène le plus proche (c.-à-d. M-O) et par les atomes de Co voisins dans le même plan *ab* (c.-à-d. M-M) que les atomes absorbeurs Co. Ces deux contributions ont été affinées et montrent la présence d'atomes d'oxygène à deux distances 1,92 et 2,13 Å et une première distance métal-métal à 3,08 Å (Figure 55). Ce résultat est conforme aux valeurs rapportées pour des liaisons $\text{Co}^{\text{II}}\text{-O}_{\text{OH}}$ avec Co^{II} en coordinence octaédrique qui sont comprises entre 2,0 et 2,1 Å ^[167-171] et $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O}_{\text{OH}}$ avec Co^{III} en coordinence octaédrique proches de 1,9 Å ^[170, 172, 173].

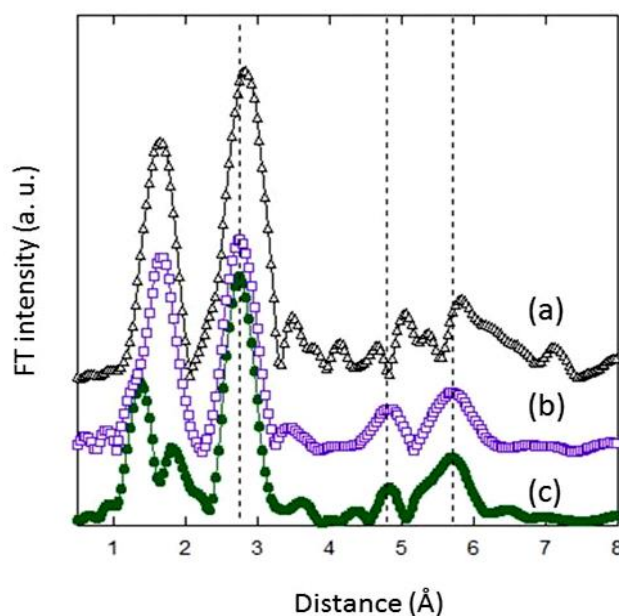


Figure 54: Transformée de Fourier k^3 -pondérée des spectres d'EXAFS pour a) $\beta\text{-Co(OH)}_2$, b) $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$ et c) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ (air).

À de plus grandes valeurs de R, la transformée de Fourier du signal de l'échantillon $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$

CO_3 est tout à fait semblable à celle de $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$ avec une observation de la corrélation cation-cation à des distances correspondant successivement à a , $\sqrt{3}a$ et $2a$ (Figure 54) caractéristique de l'arrangement local intrafeuille des cations dans les HDL. Ceci indique que l'arrangement moyen des cations de Co dans le plan ab est semblable entre les composés HDL malgré le rayon ionique différent entre Al^{III} (0,51 Å) et Co^{III} (0,63 Å). Cette organisation est différente dans le précurseur $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, comme le montre la position M-M visualisée par les pointillés (Figure 54). Ceci confirme bien que la synthèse de la phase HDL est une réaction topochimique qui transforme ce composé de structure brucitique en un composé HDL $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$.

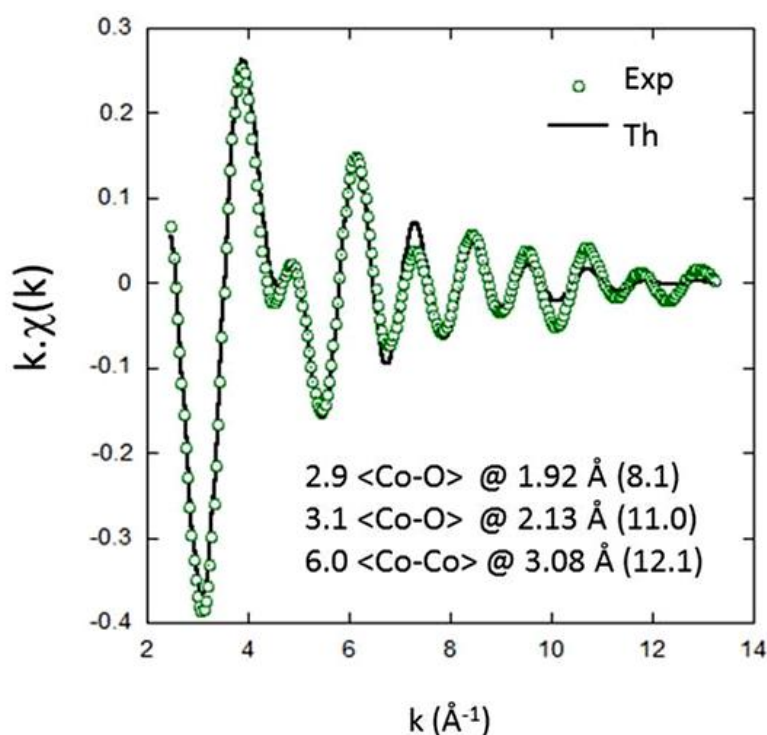


Figure 55: Courbes du $k\chi(k)$ pour l'échantillon $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ (air) avec les deux premières sphères de ligand <Co-O> et <Co-Co> . Les facteurs de Debye-Waller ($10^{-3} \cdot \text{\AA}^2$) sont indiqués entre parenthèses.

2.3 Fonction de Distribution de Paires (PDF)

2.3.1 Phases $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$

Pour explorer encore davantage la distribution des cations dans les feuillets hydroxydes, l'approche par analyse de la Fonction de Distribution de Paires atomiques a été employée à partir de données de diffusion des rayons X collectées sur la ligne Cristal du synchrotron SOLEIL ($\lambda = 0,4388 \text{ \AA}$, $0,5\text{-}130^\circ$, $Q_{\text{max}} \approx 22 \text{ \AA}^{-1}$). Les composés de la série $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ ont été les premiers étudiés. Les résultats obtenus et présentés sur la figure 56 confirment

que pour $x = 1$ et $x = 0,5$, le composé formé est un composé de type HDL.

La caractéristique principale de la PDF est de fournir une représentation de la structure d'un composé à travers la distribution des distances interatomiques, ceci indépendamment de son état cristallin ou amorphe, également dans une grande gamme d'échelles allant de l'ordre local (quelques Å) à la structure à moyenne portée (quelques dizaines voire centaines de nm). Ici, l'étude s'est limitée à l'échelle locale.

La position des pics de la PDF reflète donc la distribution des distances interatomiques dans le matériau. Le premier pic observé sur la PDF donne ainsi accès aux distances M-O_{OH} (distance entre le cation métallique au centre d'un octaèdre et les groupements OH aux sommets de cet octaèdre) qui sont de $\sim 2,1$ Å dans les deux cas. Les différentes distances entre cations M-M au sein d'un même feuillet sont principalement à l'origine des pics suivants avec une distance attendue à a pour les premiers voisins (puis $\sqrt{3}a$ et $2a$ pour les second et troisième voisins. Le nombre de paires d'atomes augmente avec la distance d'où un élargissement des pics de la PDF. Au-delà de la distance interlamellaire ($r > 8,1$ Å), la PDF fournit également des informations sur des paires d'atomes appartenant à des feuillets différents (Figure 56).

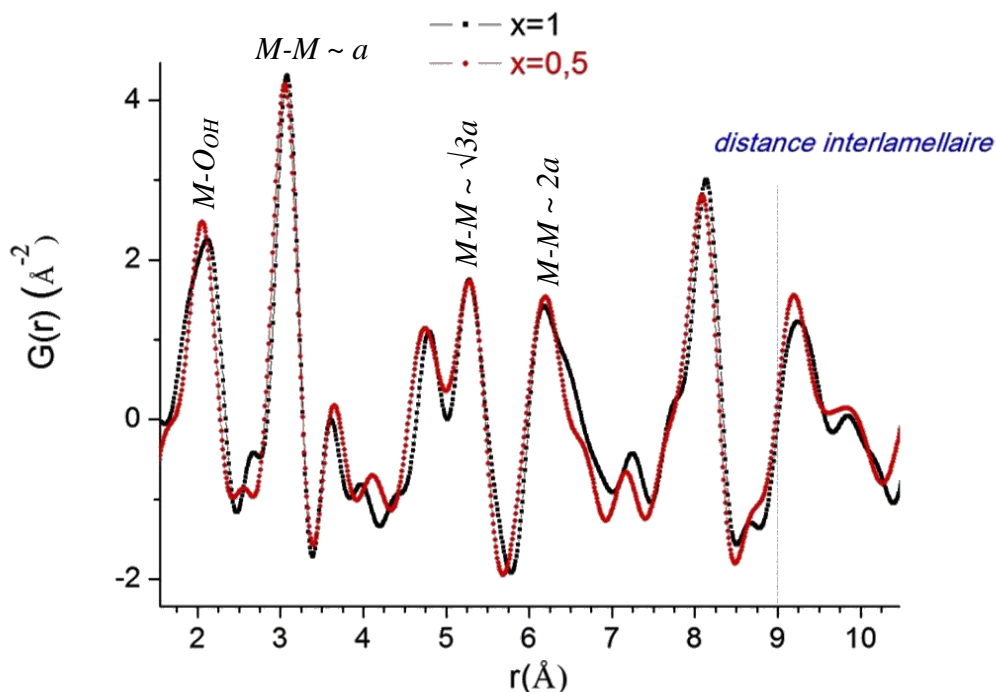


Figure 56: Fonctions de distribution de paires atomiques pour les composés $(Co_xNi_{1-x})_2Al-NO_3$ pour $x = 1$ (Co_2Al-NO_3) et $0,5$ ($CoNiAl-NO$).

2.3.2 Phase $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ oxydée à l'air

La PDF obtenue pour $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ et présentée sur la figure 57 est tout à fait semblable à celles obtenues pour les échantillons $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ et confirme ainsi que le matériau obtenu possède effectivement une structure de type HDL malgré son rapport cationique $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ inhabituel de 7 environ (voir II.2.1.). En accord avec le caractère cristallin de ce matériau, les oscillations de la PDF se prolongent au-delà de 50 Å. Dans le domaine de $r < d_{003}$, le premier pic avec un maximum centré à $r \sim 1,97$ Å correspond aux paires Co-O_{OH}; les pics suivants sont issues des paires entre métaux Co-Co et observées à des distances correspondant à a ($\sim 3,07$ Å), à $\sqrt{3}a$ ($\sim 5,33$ Å) et à $2a$ ($\sim 6,14$ Å).

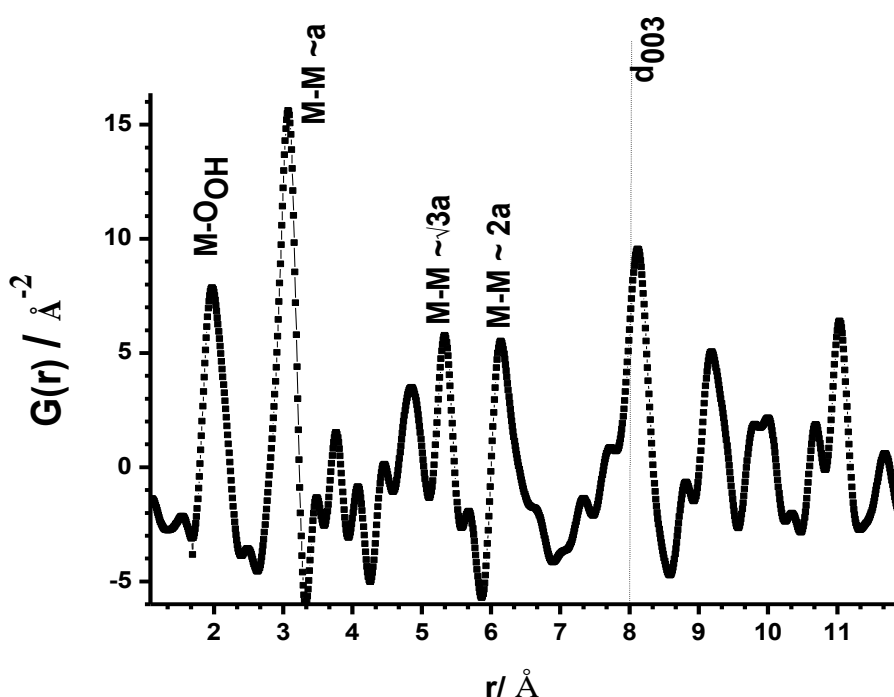


Figure 57: PDF du composé $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ oxydé à l'air.

La largeur des pics de la PDF dépend de la distribution des distances autour d'une valeur moyenne soit à cause des vibrations thermiques ou d'une distribution statistique (désordre). L'asymétrie du premier pic attribué à la paire Co-OH a amené à réaliser une déconvolution par deux gaussiennes (Figure 58). Cette déconvolution conduit à deux distances Co-O_{OH} 1,92 Å et 2,02 Å très proches de celles obtenues à partir des analyses EXAFS au seuil du Co et que l'on attribue donc respectivement à $\text{Co}^{\text{II}}\text{-O}_{\text{OH}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O}_{\text{OH}}$.

L'intensité des pics de la PDF est proportionnelle au produit des facteurs de diffusion des atomes formant la paire; elle dépend également du nombre de paires observées à cette

distance. Les facteurs de diffusion des atomes impliqués dans les paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-O}_{\text{OH}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O}_{\text{OH}}$ étant semblables, l'intensité est ici uniquement liée au nombre de chacune de ces paires. Il vient donc que le rapport des aires des deux pics obtenus précédemment par déconvolution gaussienne est directement proportionnel au pourcentage molaire de Co^{II} dans le matériau.

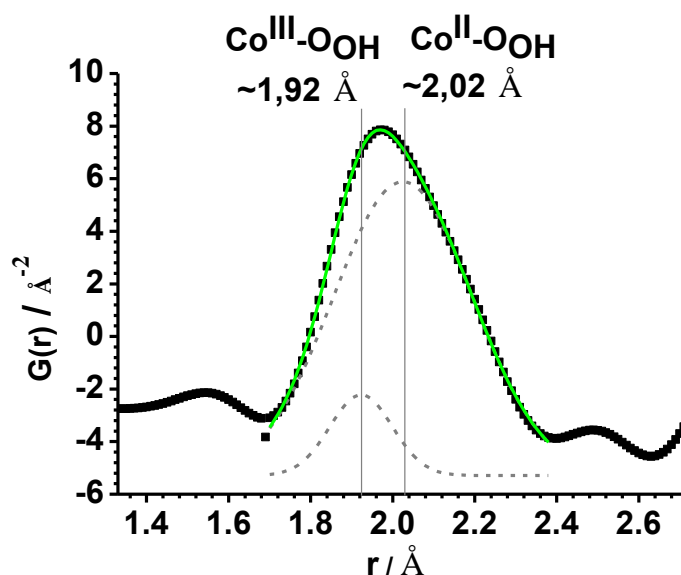


Figure 58: Pic de la PDF de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ correspondant aux distances $\text{Co}^{\text{II}}\text{-O}_{\text{OH}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O}_{\text{OH}}$.

Le rapport des aires conduit ainsi à une proportion de 89% en cations Co^{II} et de 11% en Co^{III} , en accord avec les analyses XPS, XAS et la titration iodométrique (Tableau 13).

Tableau 13: Pourcentages de Co^{II} et Co^{III} obtenus par différentes techniques pour le composé $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ oxydé à l'air.

Technique d'analyse	$\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ (air)	
	% Co^{II}	% Co^{III}
Titration I_2	88	12
XPS	85	15
XANES	85	15
PDF	89	11

Ces résultats montrent également que l'utilisation de la titration à l' I_2 pour quantifier le rapport $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ couplée à l'ATG est fiable et peut donc être appliquée aux autres composés sans avoir à employer des techniques d'analyse plus lourdes et coûteuses.

3. Conclusion

L'obtention de phases de type HDL a été dans tous les cas confirmée par la DRX, avec des distances interlamellaires et des distances à l'intérieur même des feuillets qui sont liées à la composition chimique du matériau (nature des cations, rapports M^{II}/M^{III} , nature de l'anion, présence de GOr). Des techniques spectroscopiques ont permis d'accéder à l'organisation locale des cations dans les feuillets et de pouvoir distinguer la composition de surface du « bulk » du matériau des phases $Co^{II}Co^{III}-CO_3$ qui présentent des rapports cationiques très différents de ceux habituellement rencontrés pour des phases HDL.

Il était nécessaire de réaliser ces caractérisations physico-chimiques développées dans les chapitres II et III avant d'étudier en détail les propriétés électrochimiques associées, afin de comprendre quelles peuvent être les diverses influences de la composition, de la morphologie et de la structure des phases HDL sur leur réponse électrochimique.

Chapitre IV :

Propriétés électrochimiques

1. Introduction

Après avoir réalisé toutes les synthèses et caractérisations physico-chimiques et structurales développées dans les chapitres précédents, les caractérisations électrochimiques ont été menées sur les matériaux sous forme de films minces déposés à la surface d'une électrode de platine sans aucun additif (de type noir de carbone ou liant) afin de mieux voir l'apport des différentes solutions mises en jeu, ce qui constitue l'enjeu principal de ces travaux. La Voltammétrie Cyclique (CV) ainsi que la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) ont été employées à ces fins. Les mesures ont été réalisées avec un système à trois électrodes, la contre-électrode étant un fil de Pt et la référence une Electrode au Calomel Saturé (ECS).

Dans tous les cas, la réaction d'oxydo-réduction observée correspond à l'oxydation réversible d'une fraction x de M^{II} en M^{III} qui s'accompagne de l'insertion entre les feuillets d'anions OH^- en milieu basique (0,1 M KOH, NaOH ou LiOH) comme proposé par Faour et al. ^[58] et qui peut être écrite comme suit pour les phases HDL contenant de l'aluminium par exemple:



L'effet de la nature des cations métalliques dans les feuillets HDL, de l'électrolyte, du pH, l'apport du GOr, l'interaction avec les médiateurs redox ainsi que le devenir des matériaux en cours et après traitement électrochimique seront discutés ici.

2. Voltammétrie Cyclique (CV)

2.1 Effet de la nature du métal 3d

L'étude par voltammétrie cyclique a été réalisée pour toutes les phases HDL afin de regarder l'effet du cation divalent (Ni ou Co) et éventuellement du cation trivalent (Fe ou Al) sur la réponse électrochimique du matériau qui se manifeste par un déplacement des potentiels d'oxydation (E_{ox}) et de réduction (E_{red}) et par l'intensité des courants obtenus (I_{ox} et I_{red}). Il est à noter que tous les voltammogrammes qui seront présentés dans ce chapitre ont tous été enregistrés à la même vitesse de balayage ($\nu = 5 \text{ mV.s}^{-1}$) et en utilisant le même protocole d'élaboration pour l'électrode afin de bien pouvoir comparer tous les composés dans les mêmes conditions d'analyse. Une étude de l'évolution des voltammogrammes permet

d'extraire des paramètres comme le pourcentage de cations électroactifs dans le matériau (n^*) et d'autres paramètres liés à la cinétique des réactions et au matériau (Q_{out} et Q_{tot}). Les techniques, les conditions expérimentales employées et les détails des calculs permettant l'analyse des résultats sont présentés plus en détails dans la partie expérimentale ou en annexe.

2.1.1 Phases $M^{II}Al$

Tout d'abord, afin de bien mettre en évidence l'absence de propriétés redox dans la plupart des phases HDL classiques comme Mg_2Al-NO_3 ou Zn_2Al-NO_3 , le voltammogramme de la phase Zn_2Al-NO_3 associant deux cations non électroactifs a été enregistré (Figure 59A). Sur celui-ci, aucun pic correspondant à l'oxydation ou à la réduction d'une espèce ne peut être observé quelle que soit la vitesse de balayage employée. La montée du signal à partir de 0,8 V/ECS correspond à l'oxydation de l'eau en O_2 et représente donc la limite du domaine de potentiel d'analyse.

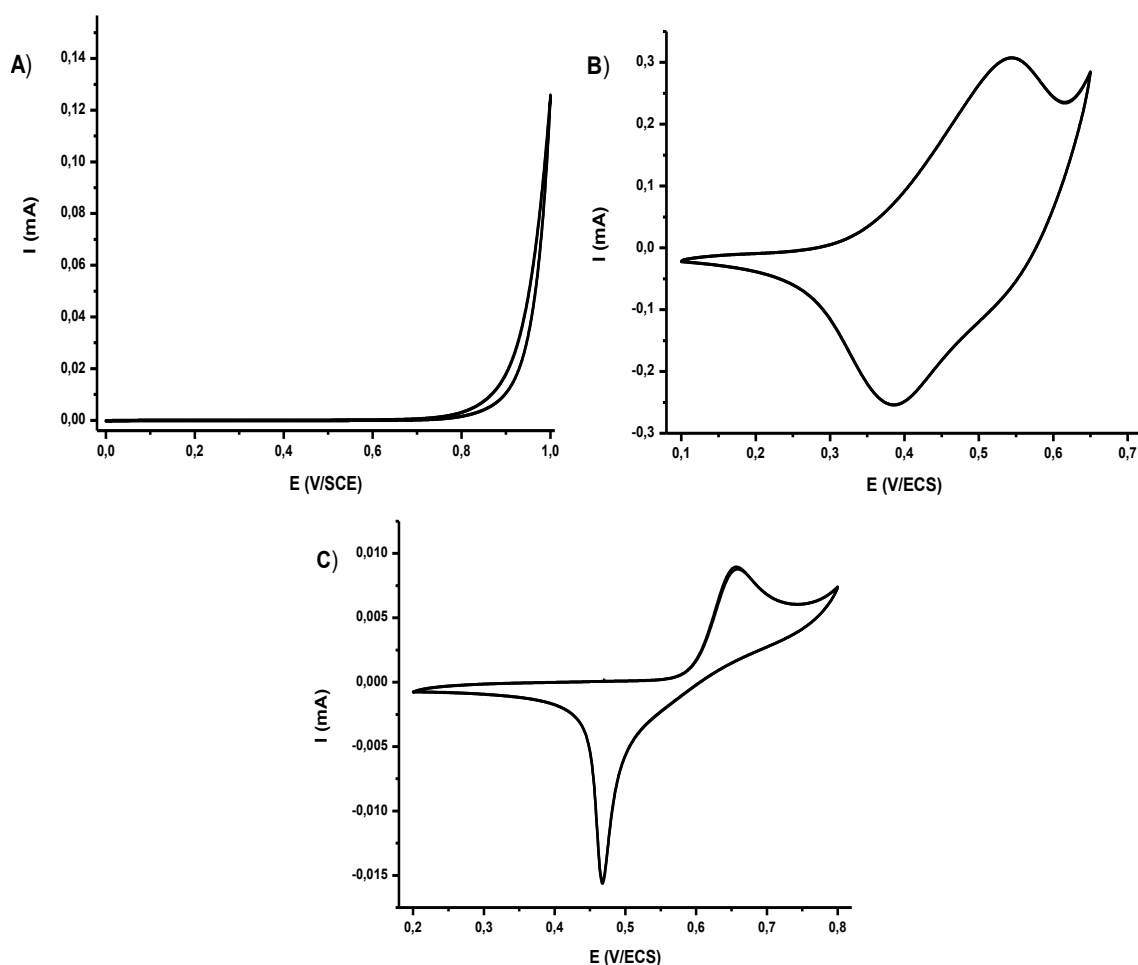


Figure 59 : Voltammogrammes de A) Zn_2Al-NO_3 , B) Co_2Al-NO_3 et C) Ni_2Al-NO_3 , dans 0,1 M KOH, $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

L'analyse des phases Co_2Al-NO_3 et Ni_2Al-NO_3 contenant un seul cation électroactif montre

clairement des comportements très différents selon la nature du cation avec une vague d'oxydation large et relativement intense dans le cas du premier liée à l'oxydation de Co^{II} en Co^{III} autour de 0,5 V/ECS (Figure 59B) alors que pour le second, le pic correspondant à l'oxydation de Ni^{II} en Ni^{III} , beaucoup plus fin et moins intense, est situé aux alentours de 0,7 V/ECS, valeur à la limite de la fenêtre d'analyse (Figure 59C). La comparaison entre ces deux matériaux sera réalisée plus en détail dans le paragraphe IV.2.3 à travers l'étude de toute la série de composés $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$.

2.1.2 Phases $M^{\text{II}}\text{Fe}$

Comme pour la phase Zn_2Al , on remarque l'absence de pics redox sur le voltammogramme de la phase référence $\text{Mg}_2\text{Fe-CO}_3$ (Figure 60A). Le manque d'électroactivité de cette phase contenant pourtant des ions Fe^{III} peut être lié au fait que la réponse de réduction des ions Fe^{III} en Fe^{II} dans les phases HDL est rapportée à des potentiels négatifs aux alentours de -0,8 V/ECS^[174]. Ces potentiels ne sont pas accessibles avec les électrodes de platine employées ici à cause d'une catalyse de la réduction des protons sur le Pt qui limite la fenêtre d'analyse dans les potentiels négatifs à -0,2 V/ECS environ. De plus, on remarque un déplacement de la vague d'oxydation de l'eau qui s'amorce pour la phase Mg_2Fe dès 0,5 V/ECS.

L'association de deux métaux électroactifs dans les phases au fer, $\text{Co}_2\text{Fe-CO}_3$ et $\text{Ni}_2\text{Fe-CO}_3$, a montré une réponse totalement différente de celles des phases à l'aluminium (Figure 60B et C). En effet, le potentiel d'oxydation du cobalt dans Co_2Fe est de 0,2 V/ECS (Figure 60B). Ceci est probablement lié à son association avec le Fe^{III} , qui va pouvoir facilement accepter les électrons libérés lors de l'oxydation du Co^{II} en Co^{III} pour se réduire lui-même en Fe^{II} . Il existerait alors une sorte de processus coopératif entre les deux espèces dans cette phase.

Dans le cas de la phase Ni_2Fe , on observe une augmentation notable du courant d'oxydation alors que le courant de réduction reste semblable à celui observé avec la phase NiAl (Figure 60C). Ce phénomène peut être relié à la catalyse d'oxydation de l'eau en milieu alcalin. Cette activité catalytique a été mise en évidence par les travaux de Gong et al. en 2013^[175] ouvrant de nouvelles potentialités d'application pour ces matériaux comme catalyseurs de génération d'oxygène, utiles également dans le domaine de l'énergie (batteries métal – air), mais qui ne font pas l'objet de l'étude présentée ici. Il est à noter que la réduction de la fenêtre de potentiel est la raison pour laquelle la série de composés $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Fe}$ n'a pas été synthétisée

mais bien $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al}$ et que seule la phase Co_2Fe sera étudiée plus en détail dans la suite du travail.

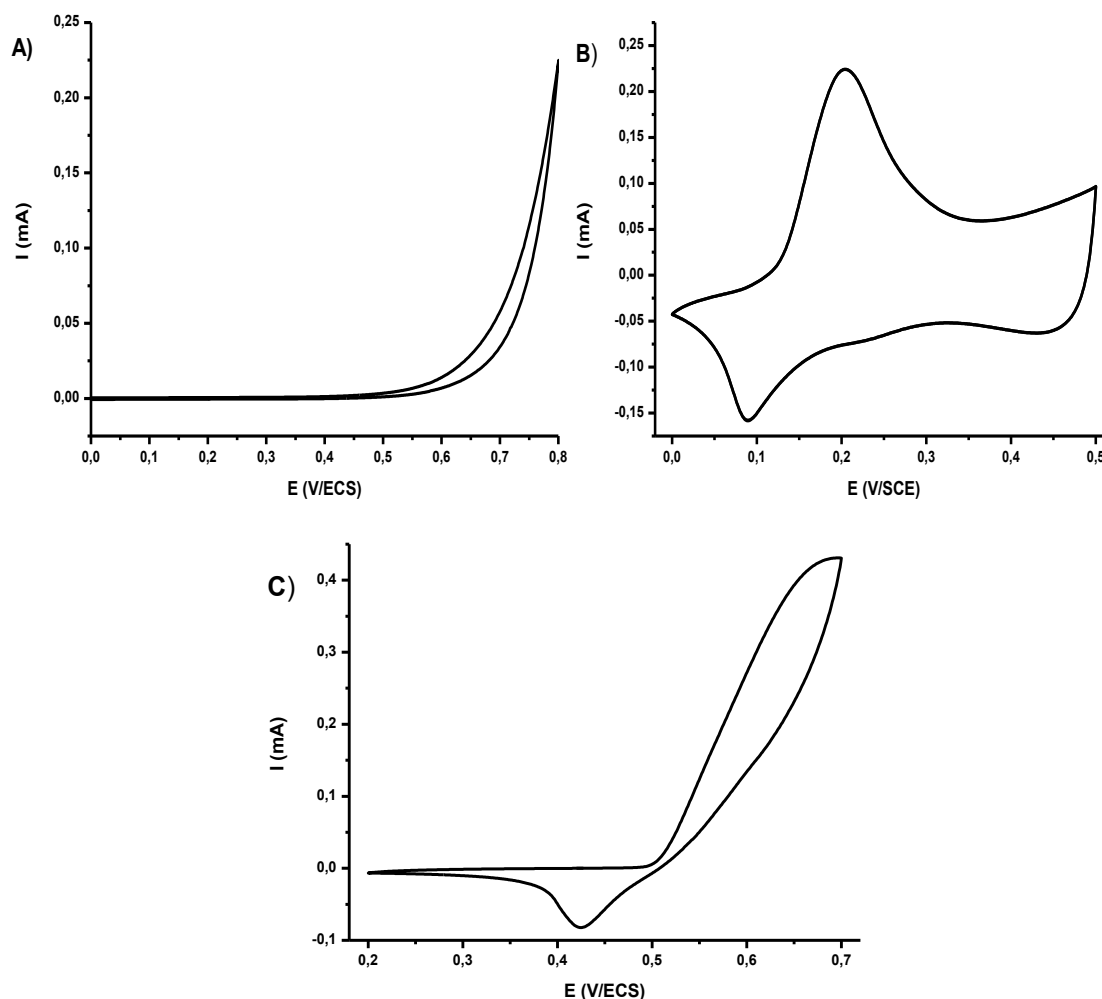


Figure 60: Voltammogrammes de A) $\text{Mg}_2\text{Fe-CO}_3$, B) $\text{Co}_2\text{Fe-CO}_3$, et C) $\text{Ni}_2\text{Fe-CO}_3$, dans 0,1 M KOH, $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

2.1.3 Phases CoM^{III}

L'effet de l'environnement du cation Co^{II} dans les phases HDL a été comparé pour les phases Co_2Al , Co_2Fe et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ (Figure 61). Il apparaît tout d'abord que l'association du Co avec un autre cation trivalent électroactif entraîne une diminution du potentiel d'oxydation. La comparaison entre les propriétés électrochimiques de ces trois composés est présentée dans le Tableau 14.

Les résultats font ressortir une différence de potentiel entre le pic de réduction et le pic d'oxydation (ΔE_p) qui varie peu dans les trois cas, la réversibilité du système $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ restant donc identique. Par contre on observe un déplacement des potentiels de pics vers des valeurs plus faibles lorsque le cation trivalent associé est un métal de transition (Fe^{III} ou Co^{III}).

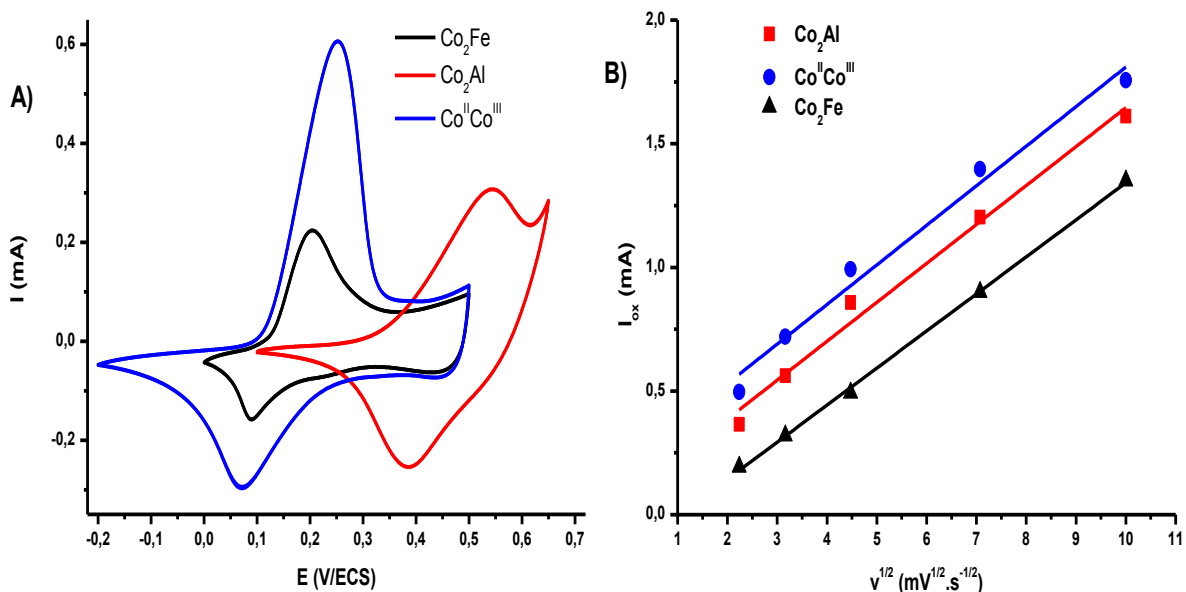


Figure 61 : A) Comparaison entre Co₂Fe, Co₂Al et Co^{II}Co^{III} dans 0,1 M KOH, $\nu = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ et B) représentation de I_{ox} en fonction de $\nu^{1/2}$.

L'effet de la vitesse de balayage (ν) sur la réponse électrochimique a été analysé (Figure 61B), montrant une bonne linéarité lorsque l'on trace I_{ox} en fonction de $\nu^{1/2}$, ce qui suggère que le comportement électrochimique est régi par un phénomène diffusionnel au sein des feuillets d'HDL. On peut supposer qu'à faible vitesse de balayage ($\nu = 5 \text{ mV/s}$), il est possible d'atteindre le domaine temporel dans lequel la diffusion des ions à l'intérieur du domaine interlamellaire est suffisante pour permettre l'oxydation électrochimique de tous les sites accessibles (conditions de couche mince). Le nombre de moles d'espèce oxydées (n_{MII}) peut alors être estimé à partir de la charge d'oxydation calculée par intégration du pic d'oxydation à faible vitesse de balayage (Q_a à $\nu = 5 \text{ mV/s}$) selon l'équation suivante : $Q_a = n \cdot F \cdot n_{\text{MII}}$ où n et F sont respectivement le nombre d'électrons échangés lors de la réaction redox ($1e^-$) et la constante de Faraday (96500 C). Ce nombre de mole est ensuite rapporté à la quantité d'HDL déposée et à sa composition chimique pour obtenir le pourcentage de sites actifs n^* . De même, l'extrapolation de la charge d'oxydation à vitesse nulle, représentant la charge totale du matériau Q_{tot} , peut être comparée à la charge Q_{out} calculée pour une vitesse infinie qui représente davantage les processus rapides de surface (charges capacitatives) ^[176] (voir méthode de calcul en annexe).

Le pourcentage de Co^{II} accessibles électrochimiquement (n^*) est identique pour les deux phases Co₂Fe et Co₂Al, alors que ce pourcentage est multiplié par 2,8 pour Co^{II}Co^{III}. De plus, la charge de surface Q_{out} augmente en passant de Co₂Al à Co₂Fe puis à Co^{II}Co^{III}, ce qui laisse

supposer des processus de surface devenant de plus en plus importants. Ceux-ci peuvent être entrevus sur la figure 61 au travers de la ligne de base à droite du pic d'oxydation qui reste large dans les cas de Co_2Fe et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ montrant ainsi un stockage électrostatique de charges en surface venant compléter le processus de stockage faradique lié à la réaction d'oxydo-réduction qui est visible par la présence des pics.

Tableau 14: Valeurs comparatives issues des voltammogrammes de Co_2Al , Co_2Fe et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$.

Phase	E_{ox}	E_{red}	ΔE_p	I_{ox}	n^*	Q_{tot}	Q_{out}
	V/ECS		V	A.g^{-1}	%	C.g^{-1}	
Co_2Al	0,541	0,387	0,154	15,4	10,3	172	18
Co_2Fe	0,204	0,088	0,116	11,4	10,1	138	30
$\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$	0,251	0,070	0,181	30,45	28,4	295	88

2.2 Effet de la nature de l'anion :

L'effet de la nature de l'anion intercalé a été observé en comparant deux anions inorganiques : NO_3^- et CO_3^{2-} et le médiateur redox ABTS en milieu KOH 0,1 M (Figure 62).

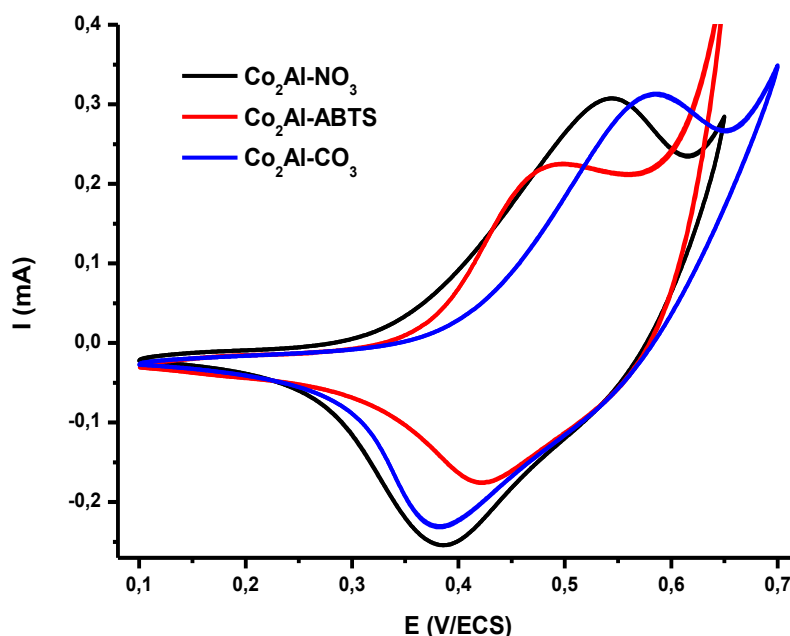


Figure 62: Comparaison des voltammogrammes de $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$, $-\text{CO}_3$ et $-\text{ABTS}$, dans 0,1 M KOH , $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

Il est clairement visible ici que la nature de l'anion n'a que peu d'effet sur les phénomènes d'oxydo-réduction qui se déroulent au niveau des atomes de Cobalt à l'intérieur des feuillets

avec des voltammogrammes qui sont quasiment superposables dans le cas des anions nitrate et carbonate. Même la présence du médiateur redox ABTS, censée favoriser des relais d'électrons entre les feuillets, ne permet pas d'augmenter la réponse électrochimique du Co en milieu basique, alors qu'inversement, comme il sera vu par la suite, la présence de Co dans les feuillets permet d'augmenter la réponse de l'ABTS visible à pH neutre.

2.3 Phases $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$

2.3.1 Effet de la variation de x

Les voltammogrammes des composés $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ sont présentés sur la figure 63A. Un décalage progressif du potentiel des pics et une augmentation du courant de pic sont observés lorsque l'on augmente le taux de substitution de Ni par Co (x croissant). Les évolutions sur les courbes de CV ont été également étudiées pour des mélanges physiques de poudres $(\text{Co}_2\text{Al-NO}_3)_{1-r}(\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3)_r$ pour toutes les fractions molaires $0 \leq r \leq 1$ équivalentes aux valeurs de x (Figure 63B). Ceci a été réalisé dans le but d'étudier l'effet d'un mélange intime des cations Co et Ni au niveau des feuillets (série coprécipitée $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$) par rapport à un mélange de feuillets contenant exclusivement du Ni avec des feuillets contenant uniquement du Co en différentes proportions $((\text{Co}_2\text{Al-NO}_3)_{1-r}(\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3)_r)$. Les grandeurs déterminées à partir des voltammogrammes sont présentées dans le Tableau 15.

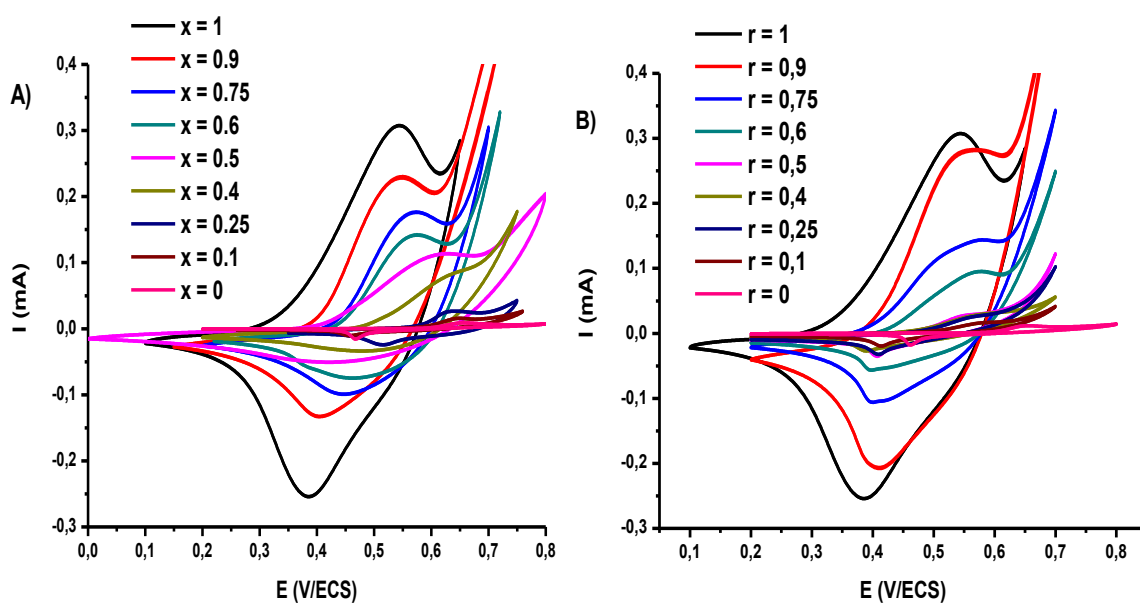


Figure 63: Voltammogrammes des composés A) $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ et B) $(\text{Co}_2\text{Al-NO}_3)_{1-r}(\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3)_r$ dans 0,1 M KOH, $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

Tableau 15: Paramètres électrochimiques calculés à partir des analyses par CV des composés $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$.

x	E_{ox}	E_{red}	ΔE_p	I_{ox}	n^*	Q_{tot}	Q_{out}
	V/ECS		V	A.g ⁻¹	%	C.g ⁻¹	
0	0,650	0,465	0,185	0,57	0,2	7	0,1
0,1	0,645	0,460	0,185	0,76	0,6	8	2
0,25	0,639	0,470	0,169	1,20	0,7	8	2
0,4	0,621	0,475	0,146	2,23	0,9	13	3
0,5	0,607	0,445	0,162	5,08	3,2	104	3
0,6	0,582	0,453	0,129	8,79	4,6	143	4
0,75	0,570	0,445	0,125	11,26	6,0	155	6
0,9	0,545	0,404	0,141	13,11	6,6	164	10
1	0,541	0,387	0,154	15,29	10,3	172	18

La figure 64A montre l'évolution d' E_{ox} en fonction de la substitution de cobalt (x) dans les phases coprécipitées correspondant à la valeur de r dans les mélanges physiques. Il apparaît clairement que le potentiel du pic d'oxydation (E_{ox}) se décale progressivement vers des valeurs plus faibles avec l'augmentation de la quantité de Co dans les phases $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$, tandis que pour les mélanges physiques, lorsque $r > 0,2$, le potentiel d'oxydation reste très proche de celui correspondant à la phase $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$. En regardant l'évolution d' E_{ox} , la substitution intime à une échelle locale intrafeuille de Ni par Co mène à une évolution quasi-linéaire pour $x \geq 0,4$, produisant des sites électroactifs qui se comportent comme un seul composé monophasé, alors que le mélange physique présente plus un comportement de seuil de percolation dû à l'interface microscopique entre les deux phases.

Cette tendance est encore plus marquée lorsque l'on examine les variations de charges (Q_{tot}) (Figure 64B). En effet, la figure montre une grande hystérèse entre les données obtenues à partir des phases coprécipitées et les mélanges physiques. Comme prévu, une différence significative entre les valeurs de Q_{tot} de $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$ (7 C.g⁻¹) et $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ (172 C.g⁻¹) est observée en milieu KOH. D'ailleurs, le tracé de Q_{tot} en fonction de x démontre un effet coopératif du cobalt avec le nickel dans les phases coprécipitées avec une augmentation rapide de Q_{tot} quand $x > 0,4$. Pour les mélanges, un tel effet apparaît seulement pour $r > 0,8$.

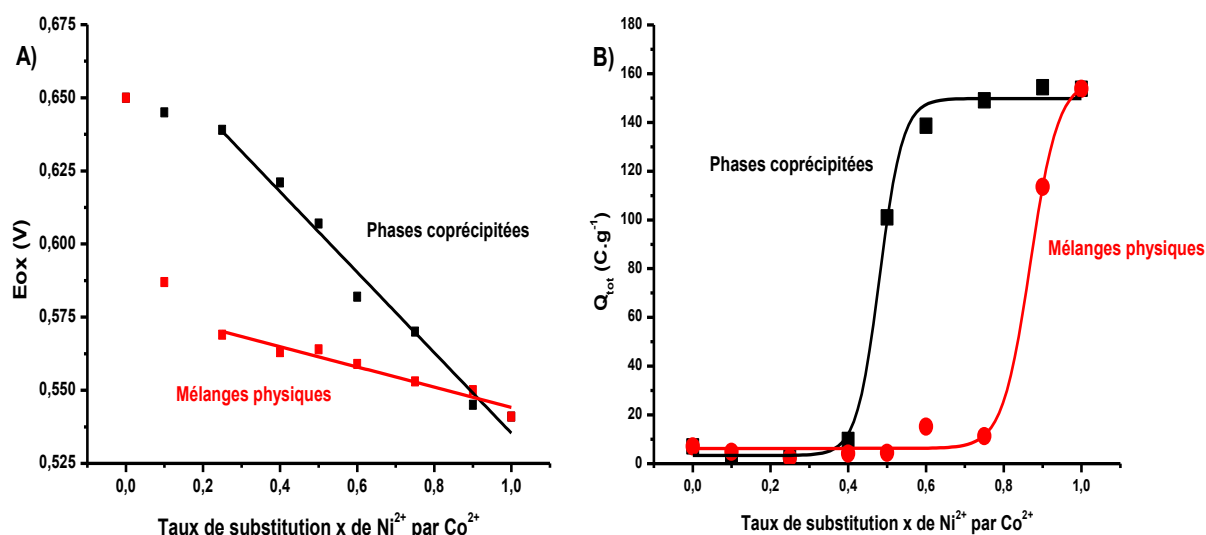


Figure 64: Evolution A) du potentiel d'oxydation E_{ox} et B) de la charge totale Q_{tot} pour les phases coprécipitées et les mélanges physiques.

Il est à noter que la présence de phases amorphes dans les échantillons mise en évidence par la DRX et la déviation par rapport à la loi de Végard ($x \leq 0,4$) (voir III.1.1) semble avoir un effet significatif sur la réponse électrochimique (Q_{tot}) des phases coprécipitées. En comparaison, des valeurs plutôt faibles sont obtenues pour Q_{out} , et la différence entre les deux types d'échantillons (coprecipitation et mélange) n'est pas significative. La porosité électrochimique des solides, définie comme le rapport $Q_{tot}-Q_{out}/Q_{tot}$, est d'environ 0,8 pour tous les échantillons. Pour exemple, cette valeur peut diminuer jusqu'à 0,1 pour un matériau entièrement exposé [177].

2.3.2 Etude de la perméabilité des films

Parallèlement, pour confirmer cette porosité identique, les valeurs de perméabilité (P_m) pour les films minces HDL ont été déterminées en utilisant une sonde électroactive, l'hydroquinone (HQ) [178, 179]. Pour cela, on va regarder l'oxydation de l'hydroquinone sur l'électrode de Pt tournante recouverte par le matériau HDL (Figure 65A) en voltammétrie linéaire. La perméabilité des films est calculée en traçant l'inverse du courant limite ($1/I_{lim}$) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode $\omega^{-1/2}$ (figure 65B) selon la formule [180] :

$$1/i_{lim} = 1/0.62nFAD_s^{2/3}C^\circ v^{1/6}\omega^{1/2} + \delta/nFAC^\circ KD_m \quad \text{et} \quad P_m = KD_m / \delta$$

Où n , F , A , C_s , D_s , v , et ω sont respectivement le nombre d'électrons échangés lors de la réaction redox, la constante de Faraday, la surface active de l'électrode tournante en contact avec

la solution (cm^2), la concentration de l'espèce électroactive en solution (mol.cm^{-3}), le coefficient de diffusion de l'espèce considérée dans la solution ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), la viscosité cinématique du solvant ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) et la vitesse de rotation de l'électrode (rad.s^{-1}). K représente le coefficient de partage, D_m est le coefficient de diffusion de l'espèce considérée dans le film, δ est l'épaisseur du film.

Le tracé de Koutechy-Levich montre que les droites ont une pente parallèle à celle obtenue sur électrode nue avec un décalage d'origine qui dépend de la perméabilité de la membrane. Les valeurs de perméabilité calculées pour $x = 0 ; 0,5$ et 1 sont identiques ($\approx 2 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$) et semblables à celles rapportées dans la littérature pour des phases ZnAl ^[181] et MgAl ^[179]. Elles sont donc indépendantes de la composition de la phase. Ces résultats confirment ainsi que la morphologie texturale microscopique, comme observée sur les images de MEB, est tout à fait semblable, menant à la même porosité.

Il est à noter que l'oxydation de l'hydroquinone en présence des films minces de matériaux HDL se produit à un potentiel inférieur à celui de l'électrode de Pt nue (ce qui n'est pas observé dans le cas des phases ZnAl dans la littérature ^[181]) mettant en évidence une catalyse de la réaction par les cations électroactifs Co et Ni.

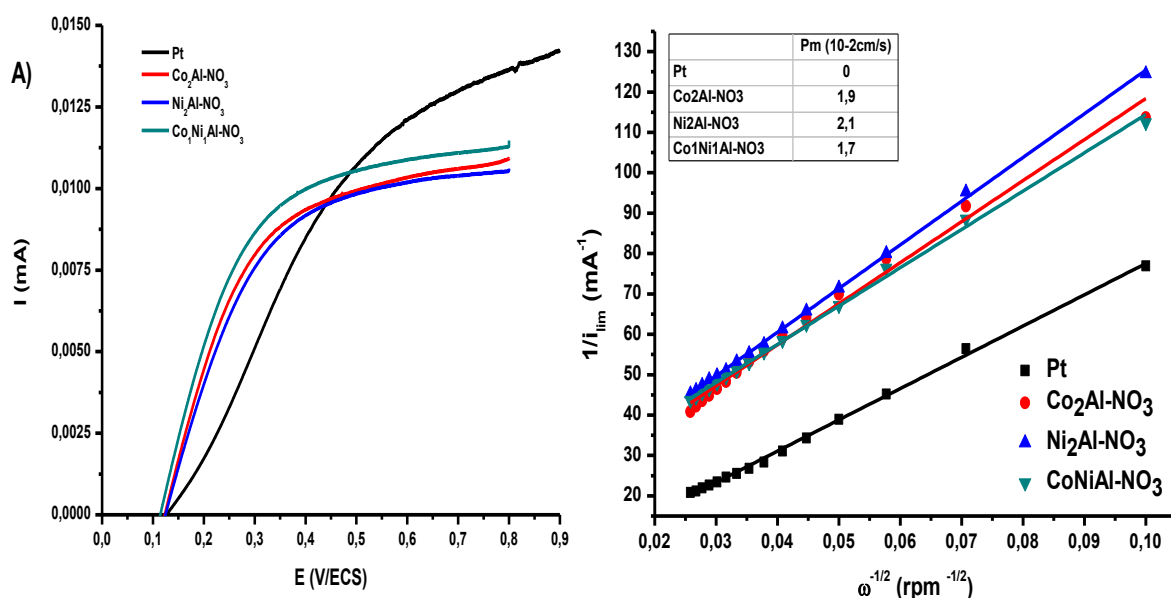


Figure 65: A) Courbes de voltammétrie linéaire de 1 mM HQ dans tampon phosphate (pH = 7) $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ $\omega = 500 \text{ rpm}$ et B) Représentation de I_{lim} en fonction de $\omega^{-1/2}$.

2.4 Phases $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$

2.4.1 Oxydation à l'air

Comme vu dans le paragraphe IV.2.1.3. et sur la figure 66, le composé $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ obtenu par oxydation à l'air, caractérisé par CV dans du KOH 0,1 M, montre un pic anodique bien défini à 0,181 V/ECS associé à un pic de réduction à 0,070 V/SCE, menant à une différence de potentiel (ΔE_p) de 0,111 V (Tableau 16). Le pourcentage de Co^{II} électroactifs impliqués dans le processus électrochimique d'oxydation peut être estimé à 28 %, soulignant une oxydation électrochimique de Co^{II} plus efficace pour la structure $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ que pour les phases HDL ($\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al-NO}_3$) (10 % maximum dans le cas de $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$). Presque 1/3 des cations Co^{II} présents dans $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ peuvent donc être électrochimiquement oxydés en Co^{III} . La réversibilité du système électrochimique est cependant limitée avec un rapport $I_{\text{ox}}/I_{\text{red}}$ de 1,4, ce qui montre une oxydation non réversible d'une partie des sites lors du cyclage électrochimique. Ce phénomène sera étudié en détail dans le paragraphe IV.5.1.

2.4.2 Oxydation à l' O_2

En ce qui concerne les échantillons $\text{Co}^{\text{II}}_x\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ obtenus par oxydation chimique à l' O_2 , les analyses CV ont montré également un pic anodique et un pic cathodique associé bien définis et intenses (Figure 66A) donnant une information sur le processus réversible d'oxydation pour Co^{II} situé dans les feuillets HDL. Les valeurs calculées à partir des analyses CV sont présentées dans le tableau 16. Comme il pouvait être attendu, l'intensité des courants obtenus s'est avérée dépendante des conditions de synthèse (T_{O_2} et O_2 vs air). En ce qui concerne l'efficacité électrochimique, l'intégration du pic anodique (Q_{tot}) a prouvé que la charge du matériau augmente jusqu'à un T_{O_2} de 2 h puis diminue pour de plus longs temps d'oxydation (Tableau 3). Le nombre de sites électroactifs (n^*) suit la même tendance pour atteindre une valeur maximum de 29 % pour $T_{\text{O}_2} = 2$ h (Figure 66B et Tableau 16).

Il apparaît donc clairement que l'association des deux degrés d'oxydation II et III du Cobalt dans un matériau HDL va provoquer une augmentation très importante de l'électroactivité du Co^{II} et ce quel que soit le mode d'oxydation chimique employé. Il est à noter que le taux de Co^{III} dans le composé obtenu à $T_{\text{O}_2} = 2$ h est d'environ 12 % ce qui donne la même composition chimique que pour le produit obtenu par synthèse à l'air. Ce taux de Co^{III} semble donc être un optimum de composition qui confère les meilleures propriétés électrochimiques

au matériau $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$.

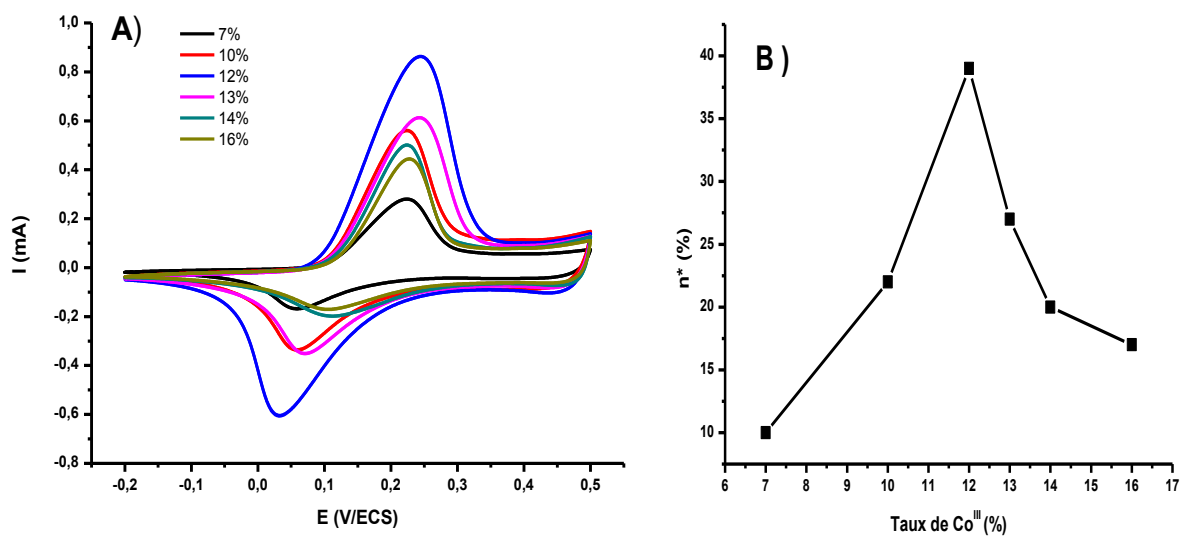


Figure 66: A) Voltammogrammes des composés $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ dans 0,1 M KOH, $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ et B) Evolution du pourcentage d'électroactivité en fonction du taux de Co^{III} .

Tableau 16: Paramètres électrochimiques calculés à partir des analyses par CV des composés $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$.

T_{O_2}	E_{ox}	E_{red}	ΔE_p	I_{ox}	n^*	Q_{tot}	Q_{out}
h	V/ECS		V	A.g^{-1}	%	C.g^{-1}	
0,5	0,224	0,057	0,167	14,10	10	160	90
1	0,224	0,058	0,166	28,05	22	210	115
2	0,244	0,031	0,213	33,40	29	320	120
4	0,241	0,070	0,171	30,60	27	260	115
6	0,224	0,107	0,117	24,80	20	170	75
8	0,225	0,110	0,115	22,00	17	160	60
60 (air)	0,181	0,07	0,111	30,45	28	295	88

2.5 Composites HDL@GOr

Après avoir étudié les effets des différentes associations cationiques sur les caractéristiques des voltammogrammes des matériaux HDL, les comportements électrochimiques des composites, à savoir $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3\text{@GOr}$, $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3\text{@GOr}$, $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Al-NO}_3\text{@GOr}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3\text{@GOr}$ ont aussi été analysés par cette même technique.

2.5.1 Composites HDL@10%GOr

Pour tous les composites, on observe un déplacement des potentiels de pics vers des valeurs plus faibles par rapport aux phases ne contenant pas de GOr. L'ampleur de ce déplacement

dépend de la nature de l'HDL et il reste relativement faible dans le cas des phases contenant exclusivement du Co. Pour $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3@10\%\text{GOr}$, le courant observé est plus important que celui obtenu pour $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$, suggérant une augmentation de l'efficacité de transfert d'électrons. Le pourcentage d'électroactivité augmente de manière significative dans le cas de Ni_2Al et $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Al}$ (de 0,2 % à 2,2 % et de 3,2 à 6,7 % respectivement) grâce à la présence de 10% en masse de GOr. L'effet sur la réponse est plus faible dans le cas de Co_2Al et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ (Figure 67A, B, C et D).

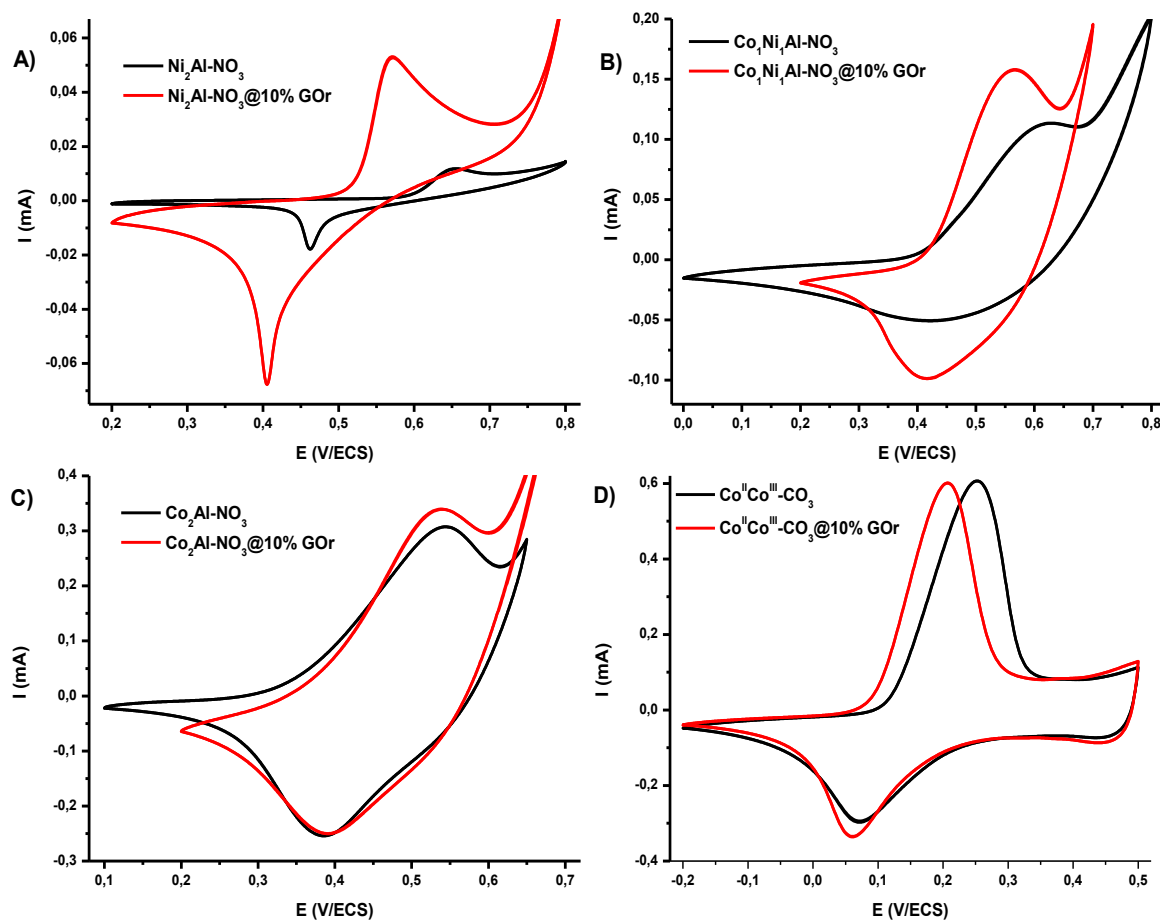


Figure 67: Comparaison entre les phases HDL et les composites contenant 10% de GOr dans le cas de A) $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$, B) $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Al-NO}_3$, C) $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ et D) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$.

Ainsi, le GOr semble avoir un rôle prépondérant dans le cas des phases contenant des cations Ni pour lesquelles le comportement électrochimique est principalement régi par une réaction purement faradique. La croissance directe d'HDL sur le matériau carboné peut empêcher l'agrégation des nanofeuillets de GOr qui peuvent alors former un réseau conducteur ouvert. Les images MEB (voir II.4.1.3) montrent que les nanofeuillets de GOr sont entièrement couverts par de petites particules d'HDL, facilitant de ce fait un transfert rapide des électrons entre les plaquettes HDL et le réseau conducteur de carbone, fournissant un meilleur contact

électrique entre les particules d'HDL et électrode. En outre, la structure ouverte des composites HDL@GOr peut également permettre une meilleure diffusion des ions et une mouillabilité accrue de l'électrolyte.

2.5.2 Effet du pourcentage de GOr

Comme vu précédemment, des composites à 10, 20 et 50% en masse de GOr ont été synthétisés par coprécipitation avec les phases $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$, $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Al-NO}_3$ et $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$, ce qui a permis d'étudier l'effet du pourcentage massique de GOr sur les propriétés électrochimiques des composites. Des mélanges physiques de phases coprécipitées avec des pourcentages croissants de graphène traité à la soude (GOr) ou non (GO) ont aussi été obtenus afin de suivre l'effet apporté par la croissance *in situ* d'HDL sur les feuillets de GOr et l'effet de la réduction partielle à la soude. L'évolution du pourcentage d'électroactivité (n^*) (Figure 68A, B et C) permet d'avoir une bonne comparaison étant donné qu'il est exprimé en pourcentage de sites M^{II} actifs et donc indépendant de la quantité de GOr insérée.

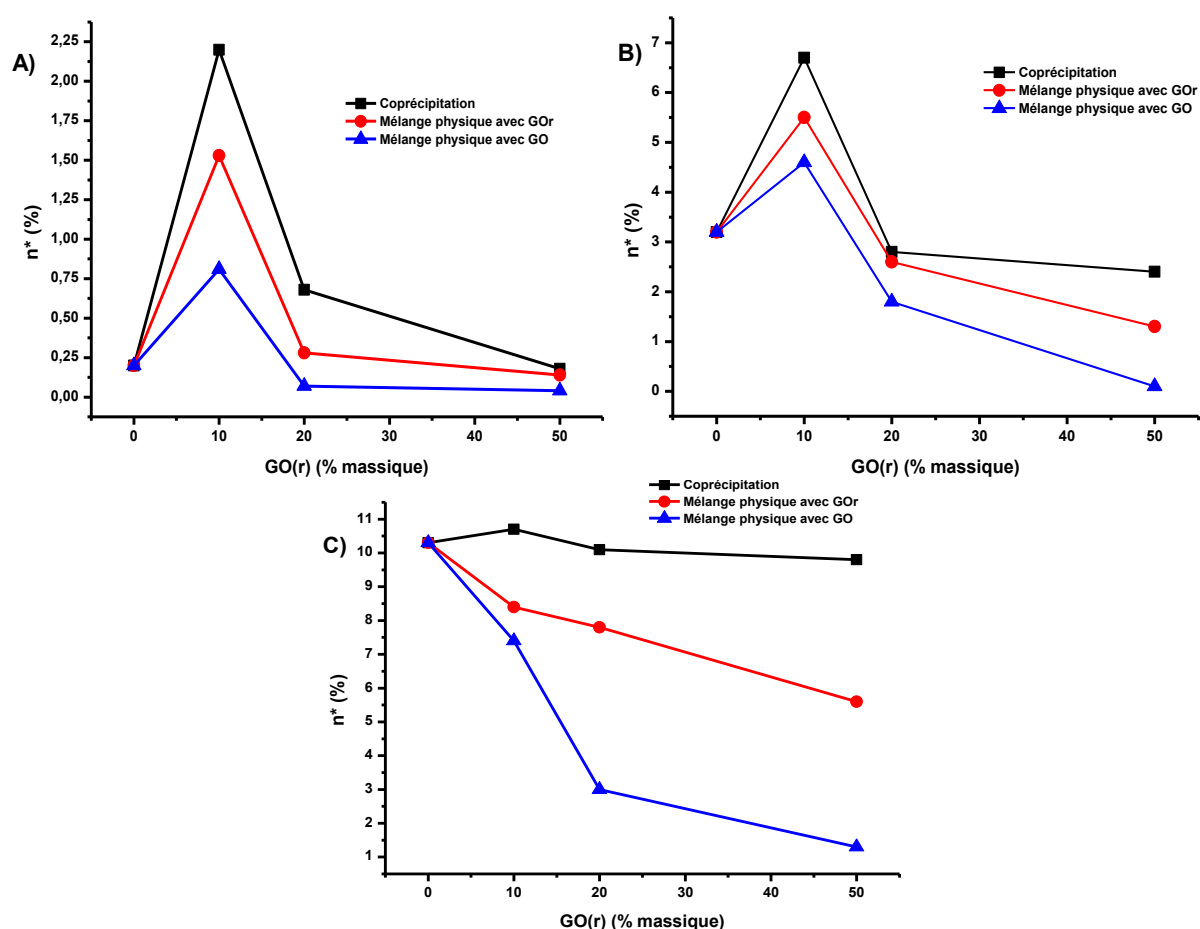


Figure 68: Effet du pourcentage de graphène sur l'électroactivité des phases HDL A) $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$, B) $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Al-NO}_3$ et C) $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ selon différents modes de synthèse.

Ainsi, des quantités de GOr faibles de l'ordre de 10 % en masse ajoutées lors de la coprécipitation de la phase HDL vont avoir un effet exaltant sur les propriétés électrochimiques. Ceci est observé essentiellement dans le cas des phases contenant du Ni. Par contre une augmentation plus importante des quantités de GOr, au contraire, diminue la réponse électrochimique en jouant un rôle sur la structure lamellaire secondaire HDL comme décrit dans le paragraphe III.1.4.2.

2.6 Hybride Co₂Al-ABTS et son composite

Enfin, le comportement électrochimique d'un médiateur redox, l'ABTS, intercalé entre les feuillets HDL a également été étudié par CV. Comme il a été montré précédemment, ce médiateur intercalé dans la phase Co₂Al ne permet pas d'augmenter la réponse du cobalt à pH basique. Les voltammogrammes enregistrés en milieu tampon phosphate neutre à pH 7,0 (Figure 69) montrent que le signal lié à l'oxydation du Co n'est pas directement observable, le pic réversible situé à $E_{1/2} = 487$ mV correspond au processus d'oxydo-réduction du couple ABTS/ABTS⁺. Par rapport à une phase Zn₂Al-ABTS, l'intensité des courants d'oxydation et de réduction de l'ABTS augmente en présence du Co. La présence à 10% en masse de GOr permet d'augmenter encore légèrement cette réponse (Figure 69 et Tableau 17).

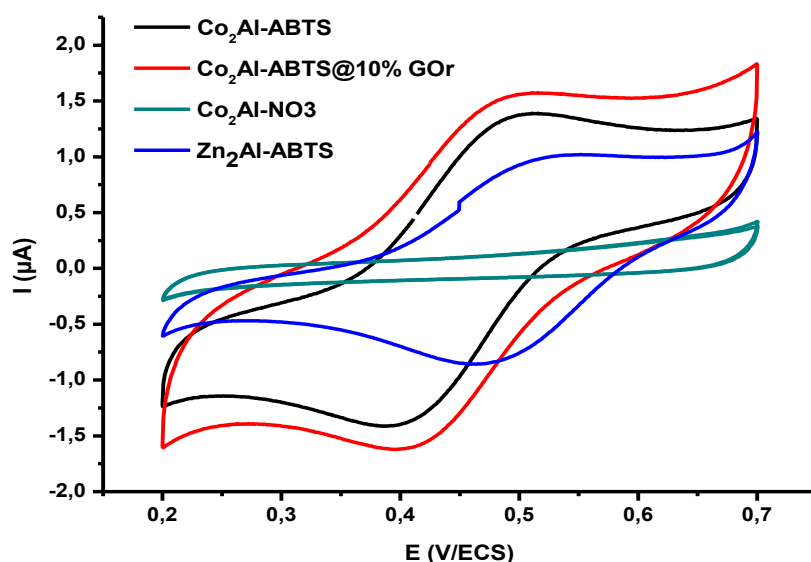


Figure 69 : Voltammogrammes des phases HDL hybride et composite d'hybride, dans tampon phosphate neutre à pH 7,0, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$

Tableau 17: Courants d'oxydation de l'ABTS obtenus pour les différents matériaux hybrides et composite d'hybride.

	Zn ₂ Al-ABTS	Co ₂ Al-ABTS	Co ₂ Al-ABTS@10%GOr
I_{ox} (ABTS) (μA)	1,0	1,4	1,6

De plus, la réalisation de plusieurs cycles de CV a montré également que la phase $\text{Co}_2\text{Al-ABTS}$ présentait une meilleure stabilité de la réponse par rapport à la phase $\text{Zn}_2\text{Al-ABTS}$, pour laquelle le signal décroît très fortement avec le nombre de cycles. Ceci démontre le rôle coopératif du cobalt dans la réponse électrochimique du médiateur.

3. Spectroscopie d'Impédance (EIS)

Après avoir présenté les résultats obtenus par CV et afin de mieux comprendre les changements de conductivité se produisant pendant le processus électrochimique, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été enregistrées dans une gamme de fréquence allant de 25 mHz à 100 kHz avec une amplitude de 5 mV. Ces mesures sont effectuées au potentiel de circuit ouvert après dix cycles d'oxydation/réduction en CV (OCP_f). Toutes les données d'impédance ont été modélisées en utilisant des circuits équivalents à l'aide du logiciel ZView (voir annexe).

3.1 Effet de la nature du métal 3d

Les spectres EIS expérimentaux obtenus à l' OCP_f pour toutes les phases $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}$ et $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}$ sont présentés sur la figure 70 sous la forme de diagrammes de Nyquist. On remarque des comportements bien différents d'un matériau à l'autre allant d'une allure en demi-cercle à une ligne quasiment droite. Le même circuit équivalent, présenté sur la figure 71, a été employé pour simuler tous les spectres.

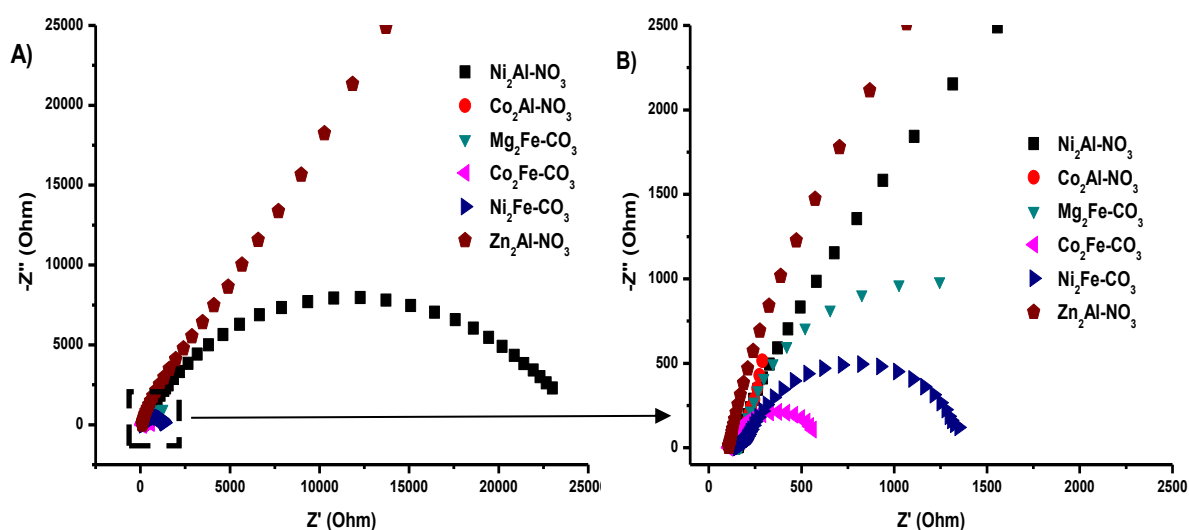


Figure 70: A) Diagrammes de Nyquist de $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}$ et $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}$ à l' OCP_f (KOH 0,1 M) et B) zone 0-2500 Ω .

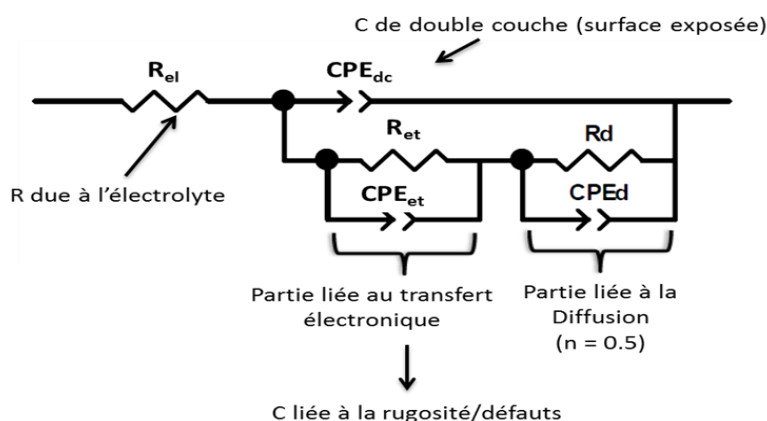


Figure 71: Circuit équivalent employé pour modéliser les diagrammes de Nyquist obtenus avec les phases $M^{II}Al$, $M^{II}Fe$ et la série $(Co_xNi_{1-x})_2Al-NO_3$.

La composante principale de ce circuit est la résistance de transfert électronique R_{et} qui est un témoin direct de la conductance électronique du matériau car en effet, plus celle-ci est faible, plus le transfert des électrons est facilité. Les composantes capacitives (éléments à constante de phase CPE) donnent, pour leur part, des informations sur le comportement capacitif du matériau et ses différents composantes : double couche surfacique (CPE_{dc}), partie faradique (CPE_{et}) et partie diffusionnelle (CPE_d). La constante de phase n du CPE_d a été fixée à 0,5 dans tous les cas pour modéliser un comportement diffusionnel du type Warburg et dans le cas de CPE_{dc} , n a été fixé à 0,9. Les résultats obtenus pour les différents matériaux sont présentés dans le Tableau 18. Comme observé en voltammétrie cyclique, les propriétés redox des cations Co et Ni améliorent la conductivité électronique des matériaux HDL en comparaison avec les valeurs de Zn_2Al et Mg_2Fe . De plus, les valeurs des composantes capacitives sont également plus importantes dans le cas des phases contenant du Co, ce qui suggère que la présence de Co confère au matériau les propriétés électrochimiques les plus intéressantes pour des applications pseudo-capacitives (voir Chapitre V.2.).

Tableau 18: Paramètres issus de la simulation des spectres d'EIS des composés $M^{II}Fe$ et $M^{II}Al$ (pH = 13,0).

	R_{el} (Ohm)	CPE_{dc} ($10^{-8} F^1.s^{n-1}$)	R_{et} (Ohm)	CPE_{et} ($10^{-5} F^1.s^{n-1}$)	n (CPE_{et})	R_d (Ohm)	CPE_d ($10^{-5} F^1.s^{n-1}$)
Zn_2Al-NO_3	150	210	3,54E+16	3,99	0,85	40174	1,48
Ni_2Al-NO_3	159	544	7219	2,76	0,92	17887	2,44
Co_2Al-NO_3	122	253	0	1060	0,98	0	2600
Mg_2Fe-CO_3	117	5,98	1675	34,1	0,94	6950	2660
Ni_2Fe-CO_3	153	39,6	1148	44,3	0,89	71	1040
Co_2Fe-CO_3	113	810	498,4	300	0,89	6	6910

3.2 Phases $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$

Les données simulées des spectres d'EIS pour $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ et pour les mélanges physiques $(\text{Co}_2\text{Al-NO}_3)_r(\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3)_{1-r}$ ont été rassemblées dans le Tableau 19. La figure 72A montre la variation de la résistance de transfert électronique (R_{et}) en fonction des compositions (x ou r). La substitution du Ni par Co dans les échantillons $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ cause une diminution progressive des R_{et} atteignant une valeur quasiment stable et très faible pour $x > 0,5$ avant de disparaître complètement dans le cas de $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$. Dans le cas des mélanges, les spectres d'EIS sont très semblables à ceux obtenus pour $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ pur avec des R_{et} proches de 0 pour toutes les valeurs de r . Comme dans le cas de la CV, on observe un rapport direct entre R_{et} et x pour les échantillons coprécipités tandis qu'un comportement de type percolation avec un seuil à $x = 0,1$ est mis en évidence pour les mélanges physiques.

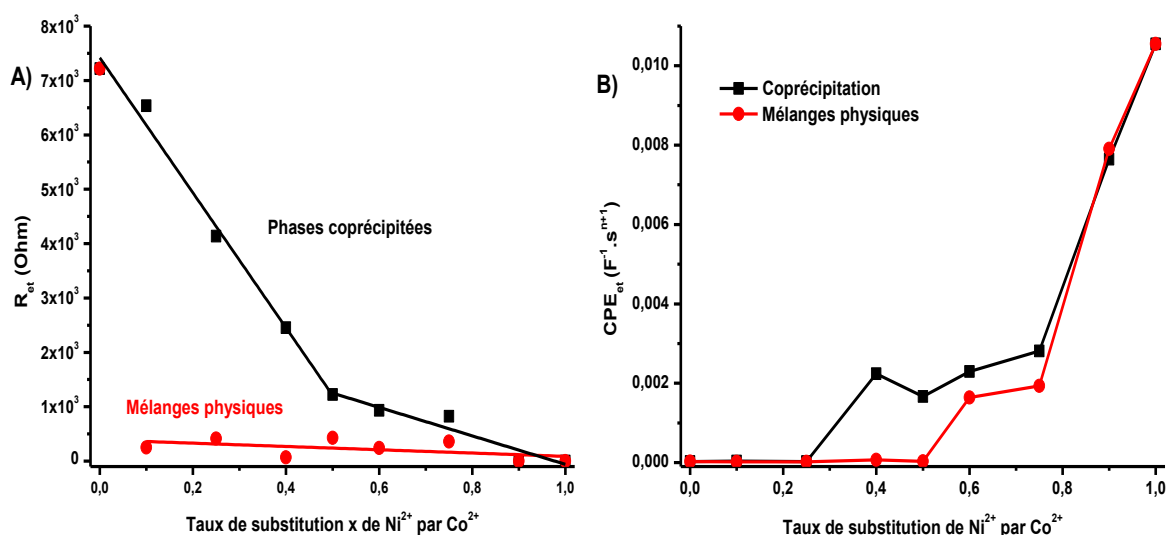


Figure 72: Evolution de R_{et} et CPE_{et} en fonction de x ou r .

En ce qui concerne CPE_{dc} , les valeurs présentées dans le Tableau 19 montrent qu'elle est quasi constante pour tous les composés confirmant que la surface exposée électrochimiquement est la même dans tous les cas. Elle semble cependant être un peu plus faible dans le cas de $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ probablement lié au fait que les particules ont des dimensions plus importantes ce qui réduit la surface exposée. Les capacités de transfert électronique liées aux défauts au sein du matériau (CPE_{et}) (Figure 72B et Tableau 19) et de diffusion (CPE_{d}) augmentent avec le taux de cobalt, confirmant à nouveau que les propriétés capacitives des phases au Co sont plus importantes que celles des phases contenant du Ni.

Tableau 19: Paramètres issus de la simulation des spectres d'EIS des composés $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ et $(\text{Co}_2\text{Al-NO}_3)_r(\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3)_{1-r}$ (pH = 13,0).

	R_{el} (Ohm)	CPE_{dc} ($10^{-8} \text{ F}^1 \text{ s}^{n-1}$)	R_{et} (Ohm)	CPE_{et} ($10^{-5} \text{ F}^1 \text{ s}^{n-1}$)	n (CPE_{et})	R_d (Ohm)	CPE_d ($10^{-5} \text{ F}^1 \text{ s}^{n-1}$)
x	$(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$						
0	159	544	7219	2,76	0,92	17887	2,44
0,1	171	488	6536	3,52	0,81	10748	15,9
0,25	86	317	4137	2,63	0,89	21652	25,9
0,4	119	378	2454	224	0,95	1216	16,1
0,5	191	225	1222	167	0,72	210,7	37,6
0,6	101	949	933	230	0,87	102,5	85,5
0,75	114	622	822	281	0,85	72,17	74,4
0,9	182	179	0	764	0,83	101,2	108
1	122	253	0	1060	0,98	0	2600
r	Mélanges physiques $(\text{Co}_2\text{Al-NO}_3)_r(\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3)_{1-r}$						
0	159	544	7219	2,76	0,92	17887	2,44
0,1	102	752	251,8	1,77	0,80	25768	8,69
0,25	106	421	412,7	1,71	0,86	205,9	47,1
0,4	192	532	69,85	7,06	0,83	819,4	1,30
0,5	103	892	428,3	2,92	0,61	43,39	13,1
0,6	92	4730	239,5	164	0,81	87,31	3,54
0,75	182	1780	359,7	193	0,73	156,7	33,3
0,9	108	1,67	0	791	0,88	25,92	839
1	122	2,53	0	1060	0,98	0	2600

3.3 Phases $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$

L'allure des diagrammes de Nyquist obtenus avec les phases $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$, avec une composante capacitive presque idéale, est totalement différente de celle présentée pour les autres composés (Figure 73A).

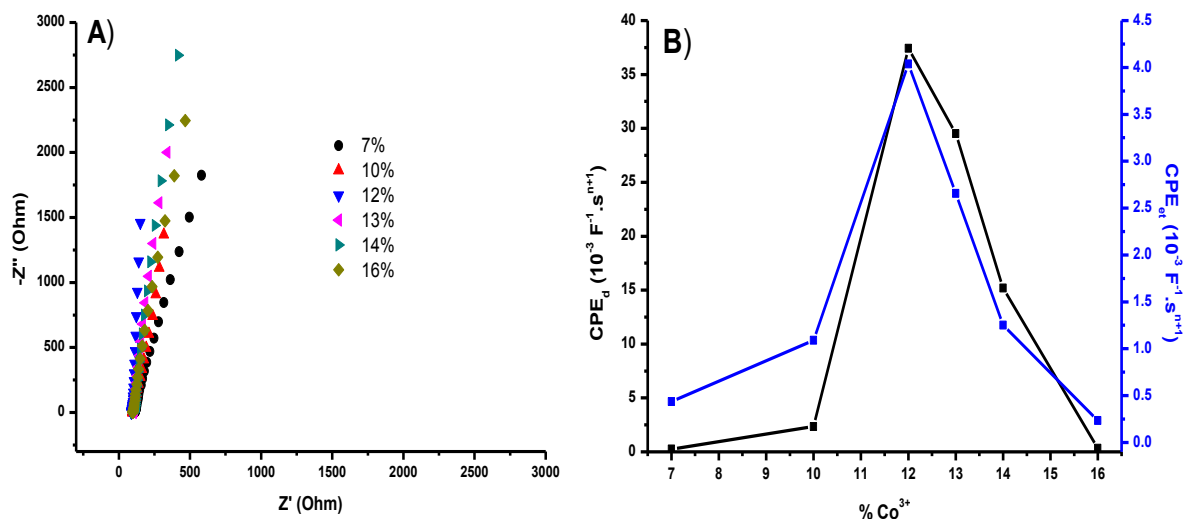


Figure 73: A) Diagrammes de Nyquist des produits $\text{Co}^{II}\text{Co}^{III}-\text{CO}_3$ obtenus par oxydation à l' O_2 à l'OPC_f dans KOH 0,1 M et B) Evolution de CPE_d et CPE_{et} en fonction du pourcentage de Co^{III} .

Les données d'impédance ont été modélisées en utilisant un autre circuit équivalent comportant seulement trois éléments (Figure 74): une résistance de l'électrolyte R_{el} d'environ 100 Ω et deux composants à constante de phase (CPE_{et} et CPE_d) (Tableau 20).



Figure 74: Circuit équivalent permettant de modéliser les spectres EIS des composés $\text{Co}^{II}\text{Co}^{III}-\text{CO}_3$.

Les constantes de phase pour CPE_{et} , correspondant au comportement capacitif du matériau, ont été affinées entre 0,89 et 0,99, correspondant à un angle de quasi- $\pi/2$ avec l'axe Z' , soulignant un comportement proche de celui d'un condensateur idéal. Un deuxième élément à constante de phase (CPE_d) était nécessaire pour adapter la partie obtenue à plus basse fréquence où est observé un changement de pente dans la courbe de Z'' en fonction de Z' . La pente étant moins importante que dans la partie obtenue à fréquence plus élevée, la constante de phase a été fixée à 0,5 durant les modélisations correspondant à un angle de $\pi/4$ avec l'axe des réels et à une représentation d'un processus diffusif de type Warburg.

La figure 73B montre l'évolution de ces paramètres en fonction du taux de Co^{III} dans le feuillet. A nouveau, comme en voltammétrie cyclique, une valeur maximale est obtenue pour un taux de 12 %. Des valeurs similaires sont obtenues pour la phase préparée à l'air.

Tableau 20: Paramètres issus de la simulation des spectres d'EIS des composés $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ (pH = 13,0).

Temps d'oxydation (h)	R_{el} (Ohm)	CPE_{et} ($10^{-3} \text{ F}^1 \text{ s}^{n-1}$)	n (CPE_{et})	CPE_{d} ($10^{-3} \text{ F}^1 \text{ s}^{n-1}$)	n (CPE_{d})
0,5	116	0,44	0,89	0,26	0,5
1	96	1,09	0,98	2,35	0,5
2	88	4,04	0,99	37,4	0,5
4	122	2,66	0,99	29,5	0,5
6	102	1,25	0,98	15,2	0,5
8	98	0,24	0,95	0,34	0,5
60 (air)	102	3,27	0,94	26,3	0,5

3.4 Composites HDL@GOr

La présence de GOr dans les composites est censée apporter une meilleure conductivité au matériau composite en comparaison avec le matériau initial et son effet devrait donc être principalement visible au niveau de R_{et} . Les phases au Co étant déjà très conductrices avec une valeur de R_{et} proche de 0, la présence de GOr n'a pas d'influence sur le transfert des électrons dans ces composites ce qui explique le faible apport du GOr sur la réponse électrochimique des composites avec la phase $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ (voir paragraphe IV.1.5). Dans le cas des composites avec la phase $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$, on peut cependant s'attendre à voir diminuer cette valeur. Cette diminution est visible au regard des spectres d'EIS (Figure 75) par la diminution de la taille du demi-cercle observé et donc de la valeur de la résistance qu'il caractérise (Tableau 21).

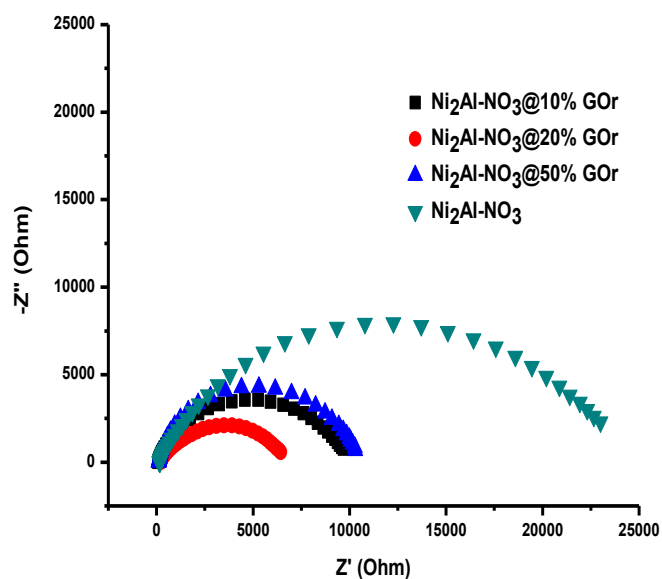


Figure 75: Diagrammes de Nyquist des composés $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3\text{@GOr}$.

Tableau 21: Paramètres issus de la simulation des spectres d'EIS des composés $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3@\text{GOr}$ (pH = 13,0).

Composé	R_{el} (Ohm)	CPE_{dc} ($10^{-6} \text{ F}^1 \text{ s}^{n-1}$)	R_{et} (Ohm)	CPE_{et} ($10^{-6} \text{ F}^1 \text{ s}^{n-1}$)	n (CPE_{et})	R_d (Ohm)	CPE_d ($10^{-5} \text{ F}^1 \text{ s}^{n-1}$)
$\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$	159	5,44	7219	27,6	0,92	17887	2,44
$\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3@10\% \text{ GOr}$	90	9,76	2140	25,5	0,90	8046	1,88
$\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3@20\% \text{ GOr}$	113	9,01	4505	49,7	0,87	1912	4,69
$\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3@50\% \text{ GOr}$	110	9,13	8634	5,24	0,97	2102	24,6

Ainsi, les résultats montrent que 10% de GOr en masse permettent de diminuer fortement la résistance de transfert électronique et d'augmenter ainsi les propriétés conductrices du matériau. Des pourcentages plus importants de GOr ont un effet opposé sur R_{et} , comme expliqué dans l'étude par CV. Cependant une quantité plus importante de GOr permet d'améliorer les propriétés diffusionnelles du matériau (diminution de R_d et augmentation de CPE_d).

3.5 Hybride $\text{Co}_2\text{Al-ABTS}$

Afin de mieux comprendre l'effet de l'insertion du médiateur redox ABTS dans la phase HDL, les spectres d'EIS des hybrides $\text{Co}_2\text{Al-ABTS}$ et de son composite $\text{Co}_2\text{Al-ABTS} @10\% \text{ GOr}$ ont été comparés à celui de $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$, en tampon phosphate (pH 7) à la fois au potentiel de circuit ouvert initial OPC_i (Figure 76A) et après dix cycles d'oxydation (OPC_f) (Figure 76B).

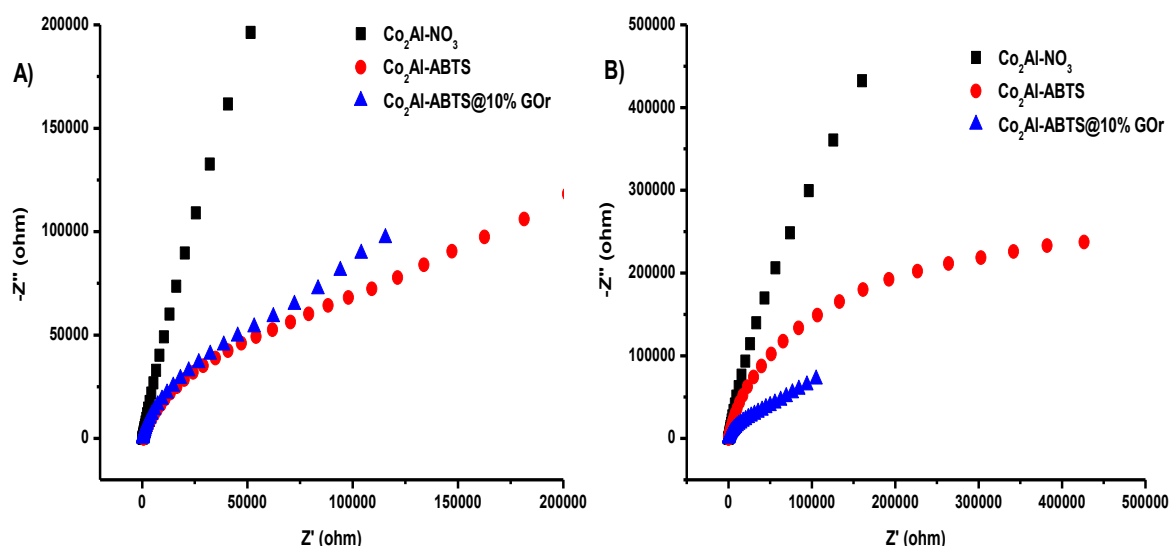


Figure 76 : Diagrammes de Nyquist des composés des composés hybride et composite d'hybride A) OPC_i et B) OPC_f .

Avec $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$, les valeurs d'OPC ne varient pas avant et après oxydation et les paramètres

extraits par simulation des diagrammes de Nyquist restent très semblables. Par contre, l'OPC passe de -57 mV à 510 mV/ECS après oxydation de l'ABTS et les spectres EIS sont fortement modifiés.

Les paramètres présentés dans le tableau 22 font ressortir pour les phases intercalées par l'ABTS des R_{et} qui diminuent après cyclage de l'électrode en CV et donc une conductivité qui est « activée » par l'oxydation de l'ABTS, cet effet est encore plus marqué avec le composite. La présence du GOr induit une diminution de R_{et} et des valeurs de CPE_{dc} très importantes ($\times 10^3$) par rapport aux valeurs trouvées pour les autres composites en milieu basique (10^{-12} contre $10^{-6/-8} F^{-1}.s^{n+1}$). L'effet du GOr sur les propriétés conductrices des matériaux au Co est clairement mis en évidence en milieu neutre (tampon phosphate), alors qu'il est masqué par la contribution du cobalt en milieu basique.

Tableau 22: Paramètres issus de la simulation des spectres d'EIS des composés contenant l'ABTS (pH = 7,0).

	R_{el} (Ohm)	CPE_{dc} ($10^{-12} F^{-1} s^{n-1}$)	R_{et} (10^3 Ohm)	CPE_{et} ($10^{-6} F^{-1} s^{n-1}$)	R_d (10^5 Ohm)	CPE_d ($10^{-5} F^{-1} s^{n-1}$)
Co ₂ Al-NO ₃ OPC _i	188	568	405,4	2,24	1,13E8	5,45
Co ₂ Al-NO ₃ OPC _f	183	152	421,3	6,76	6,76E9	9,98
Co ₂ Al-ABTS OPC _i	181	11,8	274,9	3,24	8,24E8	39,5
Co ₂ Al-ABTS OPC _f	180	7,62	99,8	3,69	7,07E3	10,4
Co ₂ Al-ABTS@10%GOr OPC _i	198	3,46E6	38,3	5,42	1,99	1,26
Co ₂ Al-ABTS@10%GOr OPC _f	196	7,70E6	4,6	4,69	1,77	1,77

4. Effet de la structure et de l'électrolyte

Les résultats exposés précédemment ont porté sur les effets de la composition des matériaux mais le pH de la solution, la nature de l'électrolyte et les paramètres structuraux semblent également être des variables importantes qui peuvent fortement influencer la réponse électrochimique des phases HDL. C'est pourquoi leur effet a été étudié plus en détail dans le cas des composés de la série (Co_xNi_{1-x})₂Al-NO₃. Ainsi, des expériences ont été menées pour observer la variation des grandeurs électrochimiques avec la concentration en KOH et donc le pH, avec la nature du cation alcalin de l'électrolyte et avec la distance cationique (paramètre de maille a).

4.1 Effet du pH

Il est déjà connu que le pH a un effet sur les propriétés électrochimiques des phases HDL ^[60, 182, 183], lié au rôle des anions OH⁻ lors de la réaction d'oxydation du cation divalent en trivalent créant une charge positive dans les feuillets qui doit alors être compensée (voir équation générale paragraphe IV.1.). Une étude en CV des phases (Co_xNi_{1-x})₂Al-NO₃ avec $x = 0 ; 0,5$ et 1 a été effectuée en variant la concentration en KOH. Comme illustré avec la phase Ni₂Al-NO₃, l'allure des voltammogrammes est fortement modifiée selon la concentration en KOH (Figure 77A). Dans tous les cas, il apparaît une relation linéaire de E_{ox} avec -log[OH⁻] (Figure 77B). L'intensité des pics et le pourcentage de sites électroactifs (n*) dépendent également de la concentration en OH⁻ (Figure 77C). Cette relation est quasi linéaire pour Ni₂Al, alors qu'une valeur maximale est trouvée à partir de 1 M pour les phases contenant du cobalt. La diminution de la valeur de n* dans le cas de Co₂Al en milieu fortement concentré en OH⁻ est probablement liée à une dégradation du film mince.

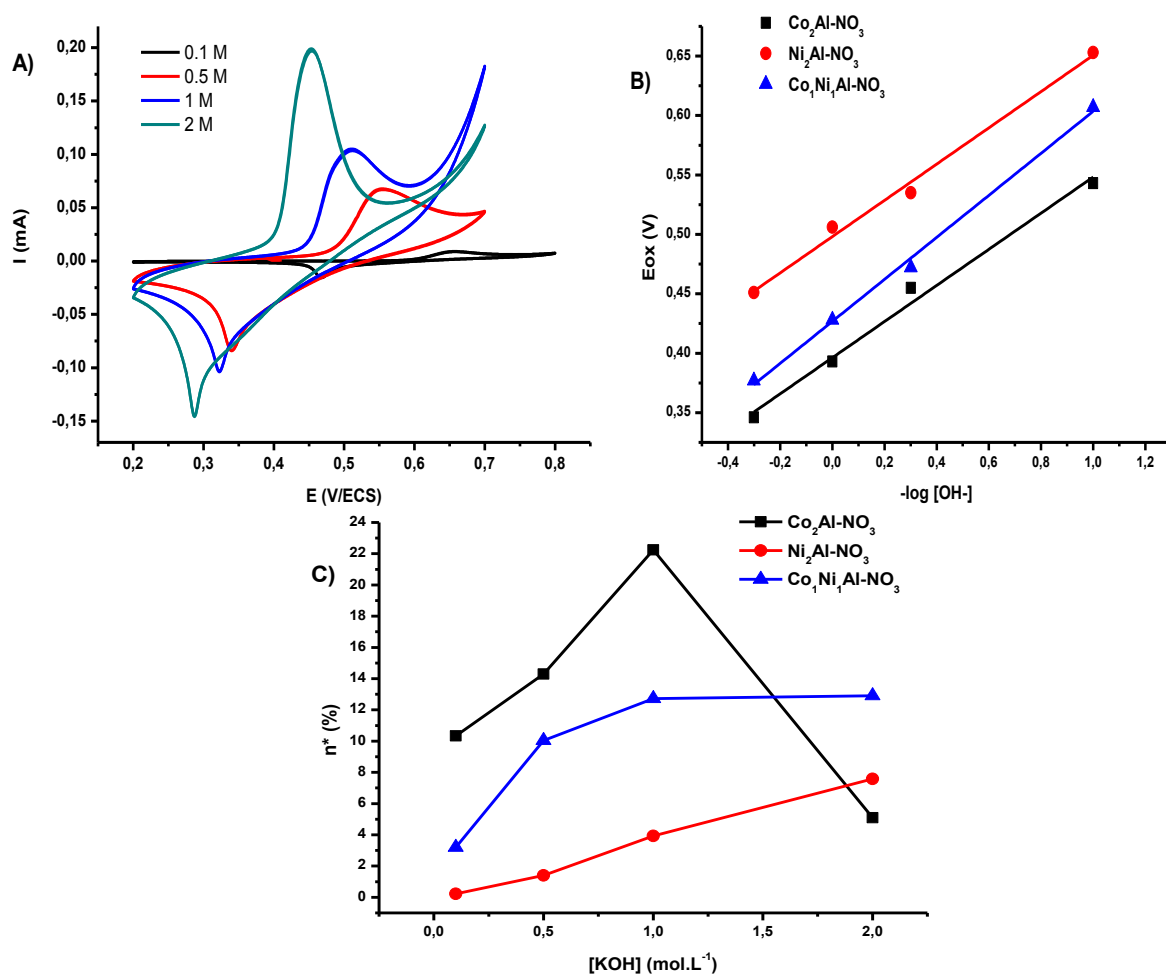


Figure 77: A) Voltammogrammes de Ni₂Al-NO₃ et évolution de B) E_{ox} et C) du pourcentage d'électroactivité en fonction de la concentration en OH⁻ ^[145].

4.2 Effet de la nature de l'électrolyte

4.2.1 Etude des voltammogrammes de $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$

$\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$ est caractérisé en CV par un pic d'oxydation (anodique) bien défini et son pic de réduction (cathodique) correspondant. Cette réponse est liée au pH de l'électrolyte, un pH basique est nécessaire pour observer le signal d'oxydation du nickel. Plus étonnant est l'effet des ions alcalins (K^+ , Na^+ et Li^+) de l'électrolyte utilisé. En effet, dans une solution de NaOH et de LiOH, une augmentation progressive du signal d'oxydation de Ni se produit lors du cyclage, atteignant une valeur maximum après 10 cycles (voir encart 1 de la Figure 78A). Il est à noter que les courants à l'état d'équilibre obtenus après dix cycles sont beaucoup plus grands que ceux obtenus dans KOH, où presque aucune augmentation du courant n'a été observée avec le nombre de cycles. De plus, la différence de potentiel (ΔE_p) diminue de 230 mV dans KOH à 180 mV et 160 mV dans LiOH et NaOH, démontrant une meilleure réversibilité de la réaction électrochimique dans les différents électrolytes selon l'ordre suivant $\text{K}^+ \ll \text{Li}^+ \approx \text{Na}^+$. L'effet de la vitesse de balayage (v) sur la réponse électrochimique a été également étudié. Les courants de pics se sont avérés dépendre de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$), suggérant que le transfert d'électron est régi par un processus de diffusion. Cependant, ce processus de diffusion dépend aussi de la nature des cations de l'électrolyte. Selon les indications de l'encart 2) de la figure 78A, la pente de la courbe représentant I_{ox} en fonction de $v^{1/2}$ est plus importante selon l'ordre $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+$. Les résultats obtenus pour le calcul des pourcentages d'électroactivité montrent des valeurs sensiblement plus élevées quand $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$ est oxydé en milieu LiOH ou NaOH qu'en KOH (Figure 79).

Comme montré dans les paragraphes précédents, la forme des voltammogrammes de $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ est tout à fait différente de ceux de $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$ et nettement moins modifiée en changeant d'électrolyte (Figure 78B). Les pics, plus larges et plus intenses, apparaissent à des potentiels inférieurs ($E_{ox} = 0,477 \text{ V/ECS}$), ΔE_p est aussi plus petit (82 mV en KOH). L'intégration des pics montrent des pourcentages d'électroactivité obtenus correspondant à 10 % des sites de Co présents dans le film quel que soit l'électrolyte employé (Figure 79). Dans le cas de $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Al-NO}_3$, l'effet observé est intermédiaire entre les deux autres composés, en effet, l'électroactivité augmente lorsque l'on passe de KOH à LiOH et NaOH mais cette augmentation est moins marquée que dans le cas de $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$ (Figure 79).

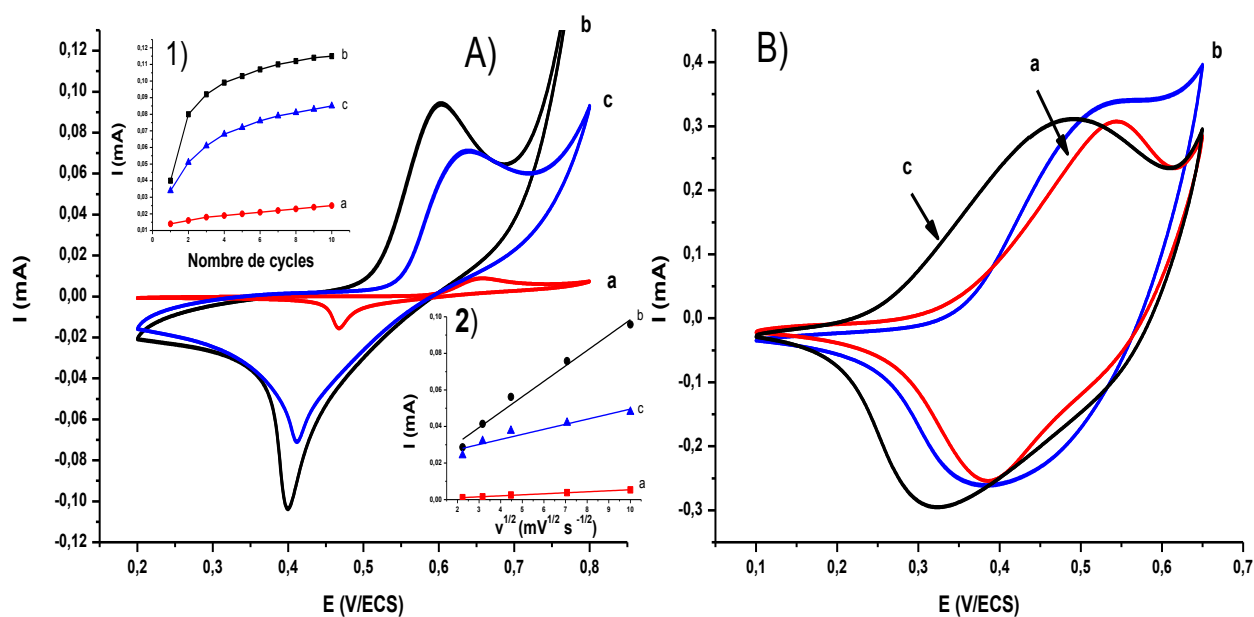


Figure 78 : Voltammogrammes de A) $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$ et B) $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ dans a) KOH, b) NaOH et c) LiOH $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.
Encart 1) A) Evolution de I_{ox} en fonction du nombre de cycles et 2) A) Evolution de I_{ox} en fonction de $v^{1/2}$.

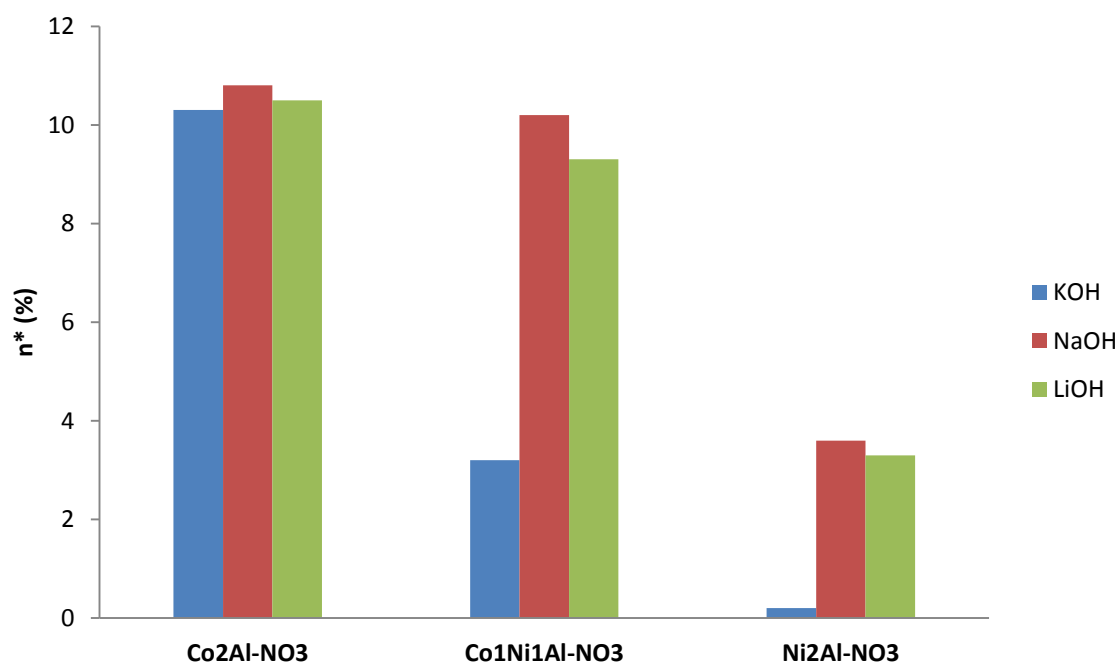


Figure 79: Pourcentages d'électroactivité des phases $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$, $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Al-NO}_3$ et $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$ dans KOH, NaOH et LiOH.

4.2.2 Etude des voltammogrammes des composites

Les voltammogrammes des composites à 10% de GOr ont été enregistrés dans les trois différents électrolytes alcalins (Figure 80A, B et C). Comme dans les cas précédents, l'effet de l'électrolyte est très peu visible sur les phases contenant du Co. Les pourcentages

d'électroactivité calculés dans ces cas-là sont représentés sur le diagramme de la figure 81 et confirment bien cette tendance. Par contre, dans le cas de la phase $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$, la réponse électrochimique peut être multipliée par 50 (de 0,2 à 10,2 % d'électroactivité) en modifiant simplement la nature de l'électrolyte et en associant 10% de GOr pour atteindre une électroactivité proche de celle de $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ (Figure 81).

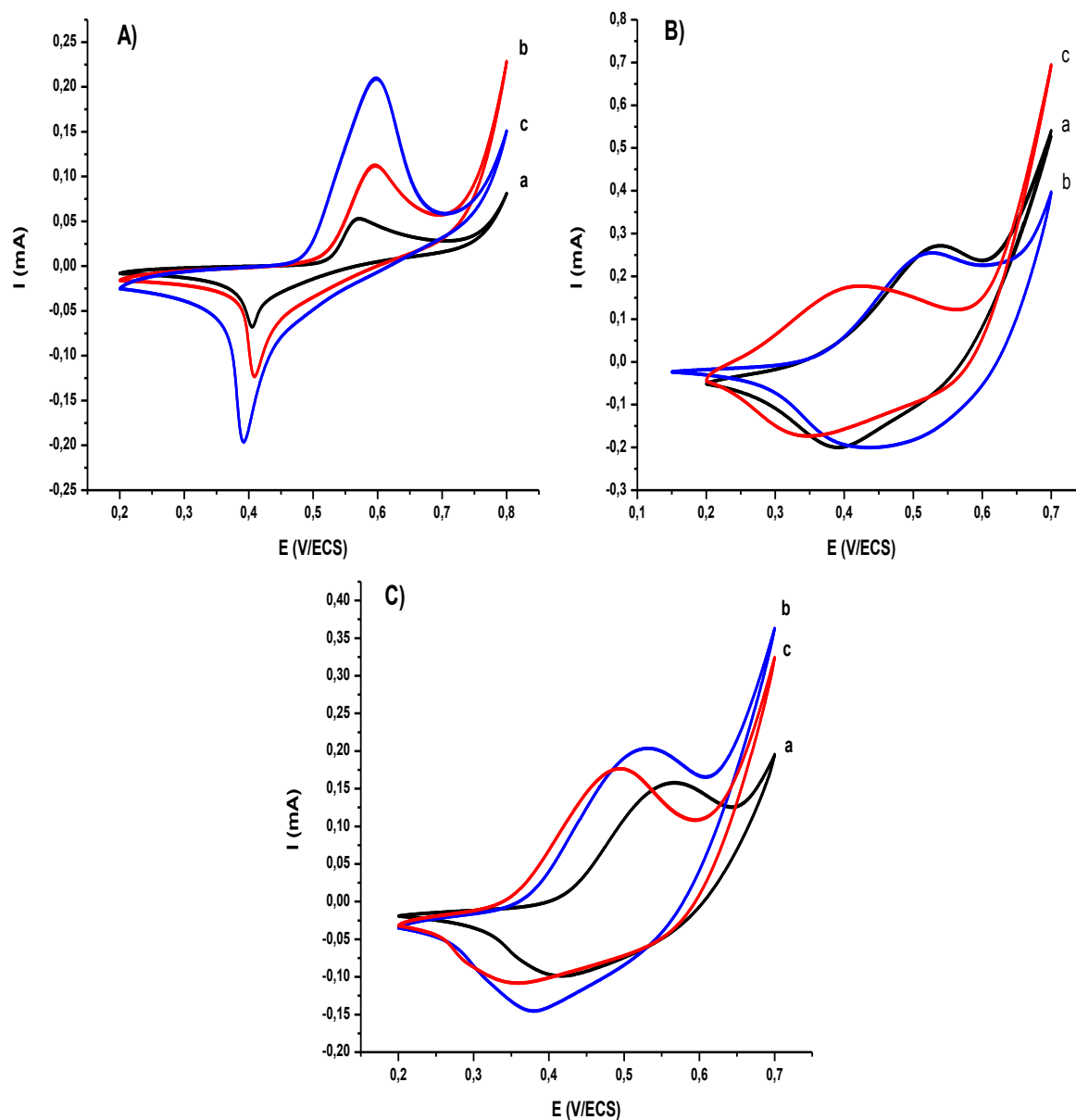


Figure 80: Voltammogrammes de $\text{Ni}_2\text{Al@10\%GOr}$ (A), $\text{Co}_2\text{Al@10\%GOr}$ (B) and $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Al@10\%GOr}$ (C) en milieu 0,1 M COH ($\text{C}^+ = \text{K}^+$ (a), Na^+ (b) et Li^+ (c), $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

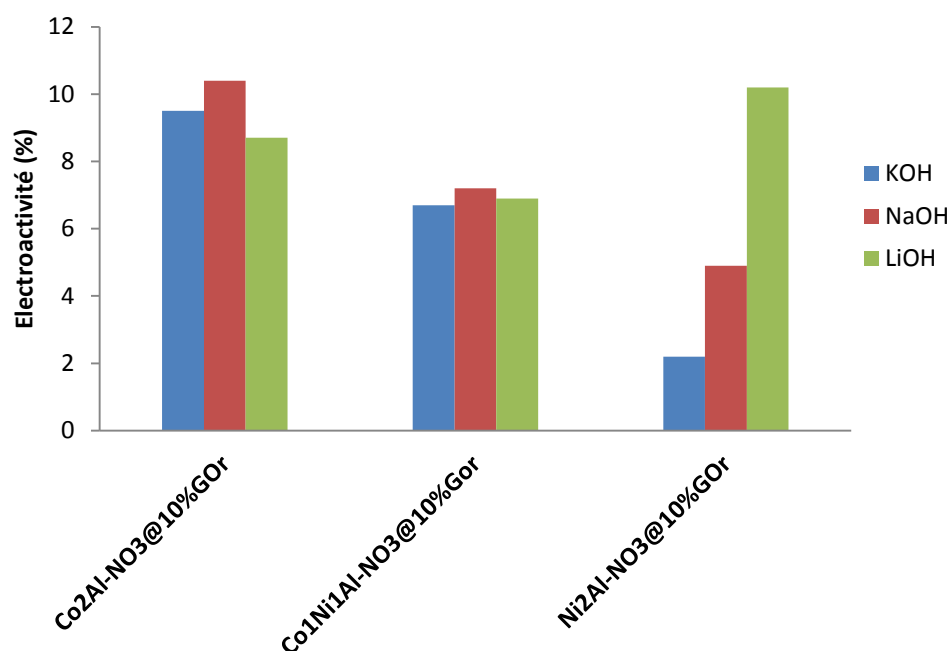


Figure 81: Pourcentages d'électroactivité obtenus pour les composites à 10% de GOr dans les différents électrolytes.

4.2.3 Etude des spectres d'impédance

La modélisation des spectres d'impédance des composés dans les différents électrolytes a été réalisée en utilisant le circuit équivalent présenté sur la figure 71. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 23.

Tableau 23: Paramètres issues de la modélisation des spectres EIS des composés $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ dans différents électrolytes (pH = 13,0).

Composé	Electrolyte	R_{el} (Ohm)	CPE_{dc} ($10^{-6} F^1 s^{n-1}$)	R_{et} (Ohm)	CPE_{et} ($10^{-5} F^1 s^{n-1}$)	n (CPE_{et})	R_d (Ohm)	CPE_d ($10^{-5} F^1 s^{n-1}$)
$\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$	KOH	159	5,44	7219	2,76	0,92	17887	2,44
	NaOH	203	10,8	30,2	15,3	0,88	1293	8,58
	LiOH	193	4,72	2647	3,05	0,71	1912	43,4
$\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Al-NO}_3$	KOH	191	2,25	1222	167	0,72	211	37,6
	NaOH	101	18,2	0	508	0,75	28,3	92,3
	LiOH	209	25,3	939	286	0,89	31,4	351
$\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$	KOH	122	0,025	0	1060	0,98	0	2600
	NaOH	142	0,015	0	983	0,89	15,8	1602
	LiOH	112	0,025	0	824	0,97	65,0	3180

Les résultats montrent des différences au niveau de la R_{et} essentiellement pour les phases contenant du Ni, mais l'effet de la nature des cations est nettement plus marqué sur la partie diffusionnelle des circuits équivalents (composantes de Warburg). R_d diminue fortement et CPE_d augmente selon $K^+ < Li^+ \ll Na^+$. L'effet de l'électrolyte se situerait donc, comme attendu, plus au niveau de la diffusion des espèces dans le matériau au cours du traitement électrochimique.

4.2.4 DRX, IRTF et EDX

Pour mieux comprendre pourquoi la réponse électrochimique des films de Ni_2Al varie de façon aussi importante avec la nature des ions alcalins de l'électrolyte (K^+ , Na^+ et Li^+), des analyses de DRX, d'IRTF et d'EDX ont été réalisées sur Ni_2Al-NO_3 avant et après oxydation électrochimique. L'analyse *ex-situ* par DRX de la poudre récupérée après un échange d'une nuit dans NaOH, KOH et LiOH 0,1 M sans oxydation électrochimique et après électrolyse de la suspension de Ni_2Al-NO_3 à 1 V/ECS pendant 1 h montre clairement un décalage des pics de diffraction (00l) vers des angles 2θ plus grands, démontrant une diminution de la distance interlamellaire de 8,6 à 7,7 Å (Figure 82A). Cette diminution de l'espacement des feuillets est expliquée par une réaction d'échange des anions nitrate par des anions carbonate, ce qui est encore confirmé par l'observation de la bande des carbonate à 1400 cm^{-1} sur les spectres d'IRTF (Figure 82B), en passant probablement par un intermédiaire hydroxylé.

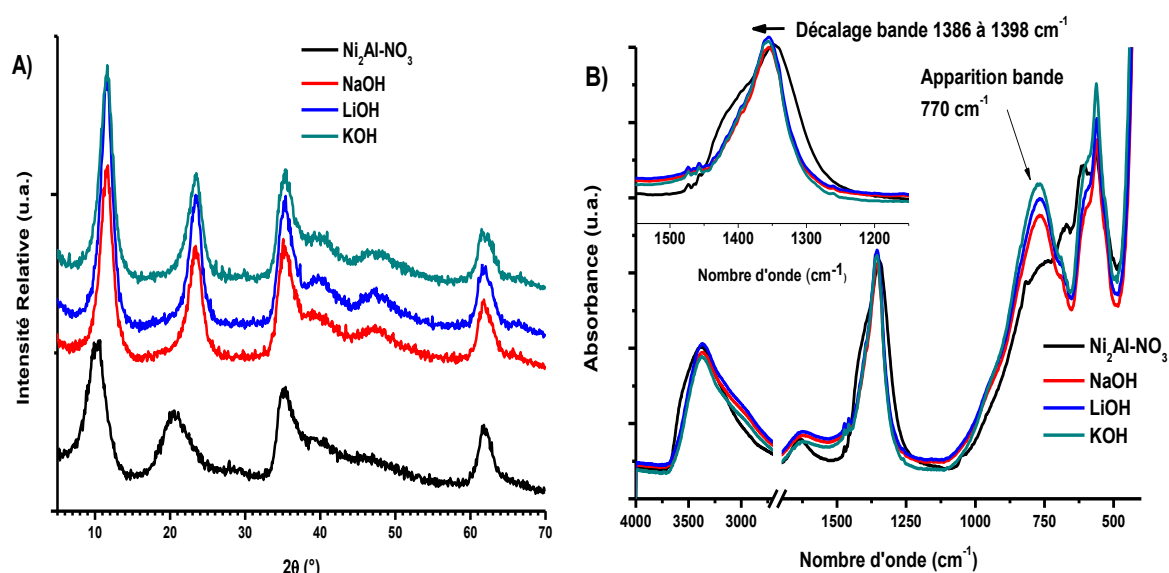


Figure 82: Analyses a) DRX et B) IRTF de Ni_2Al-NO_3 après électrolyse à 1 V/ECS pendant 1h dans des solutions de 0,1 M KOH, NaOH et LiOH.

Un tel échange se produit sans doute lors du contact du solide avec le CO₂ atmosphérique durant le séchage ou à cause d'une carbonatation de la solution de base alcaline qui se produit très facilement à des pH aussi élevés. Dans tous les cas, les raies de diffraction (110) demeurent inchangées, indiquant que la structure des feuillets n'a pas été modifiée ni lors du processus d'échange, ni lors de l'oxydation électrochimique de certains sites Ni²⁺. Le même résultat a été récemment rapporté pour une autre phase Ni₂Al-CO₃ ^[58] confirmant la bonne stabilité de la structure des HDL NiAl lors du cyclage électrochimique en milieu basique.

Des analyses d'EDX ont été réalisées sur ces films minces Ni₂Al-NO₃ déposés sur des plaques de platine (1 cm²) avant et après oxydation électrochimique dans les différentes solutions d'électrolyte. Ces analyses élémentaires ont été réalisées dans deux régions pour chaque échantillon ; près du bord et au centre du dépôt (Tableau 24). Les résultats permettent de confirmer que le rapport de Ni/Al est proche de 2, comme déterminé par ICP-AES (voir paragraphe II.2.1.) et que le contenu en Ni et Al des feuillets HDL n'est pas affecté par les traitements électrochimiques. De plus, aucune trace d'azote n'est détectée dans les échantillons récupérés après oxydation confirmant l'échange du NO₃⁻ intercalé par des anions CO₃²⁻ comme indiqué par les mesures de DRX. Enfin, on observe l'incorporation des ions alcalins pendant l'oxydation en mesurant le rapport molaire C⁺/Ni qui est d'environ 0,04 pour K⁺ et de 0,20 pour Na⁺ (Li⁺ ne peut pas être mesuré par cette méthode) dans la couronne de couleur foncée située au bord du film après oxydation (voir Figure 83). Dans les deux cas, aucune espèce alcaline n'est trouvée près du centre du film.

Tableau 24: Resultats des analyses EDX effectuées sur les films minces HDL Ni₂Al avant et après traitement électrochimique.

Composé	Ni/Al		N/Ni		(C ⁺)/Ni	
	Bord	Centre	Bord	Centre	Bord	Centre
Ni ₂ Al-NO ₃	2,21	2,12	1,43	1,25	Pas de C ⁺	Pas de C ⁺
Ni ₂ Al oxydé dans KOH	1,90	1,86	Pas de N	Pas de N	0,04 (K)	Pas de C ⁺
Ni ₂ Al oxydé dans NaOH	1,90	2,20	Pas de N	Pas de N	0,21 (Na)	Pas de C ⁺
Ni ₂ Al oxydé dans LiOH	1,96	2,11	Pas de N	Pas de N	--	--

Il est donc mis en évidence que le phénomène d'oxydation commence à partir du bord du dépôt et se propage vers le centre des couches minces d'HDL NiAl, ce qui est également visible sur les photographies des dépôts après traitement électrochimique (Figure 83). Ceci confirme que l'électrolyte joue un rôle très important sur la diffusion du bord vers le centre du

dépôt lors du phénomène d'oxydation de ces phases.

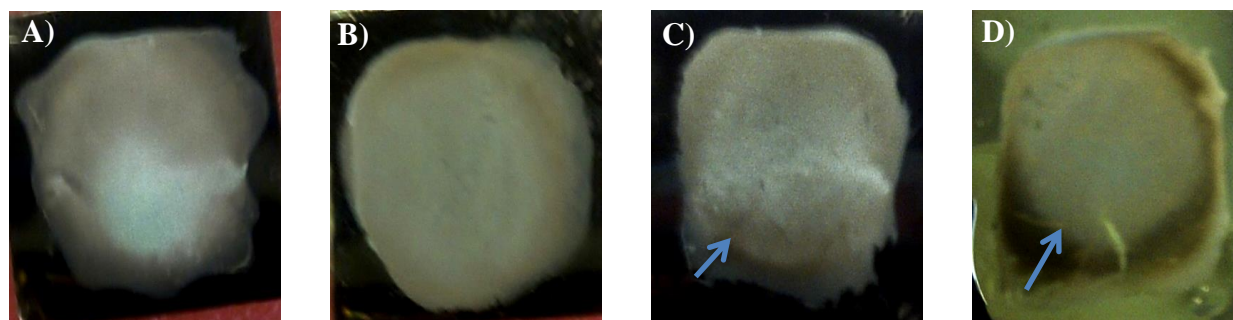


Figure 83: Films minces HDL Ni₂Al sans traitement électrochimique et après traitement à 1 V/ECS pendant 1h dans B) KOH, C) LiOH et D) NaOH.

Ces résultats soulèvent quelques questions au sujet du rôle des ions alcalins dans le déroulement du processus d'oxydation électrochimique à l'interface HDL-électrolyte. Un tel effet de la nature de l'ion alcalin a déjà été noté pour Ni(OH)₂, mais sans aucune explication [184]. Villemure et al. ont étudié le transport de masse dans des couches minces de NiAl-Cl par mesure de microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM) dans une solution tampon de borate (pH 8). Ils ont démontré clairement que les changements de masse observés pendant l'oxydation sont deux ou trois fois plus grands quand l'électrolyte contient Na⁺ plutôt que K⁺ [42]. De même, Su et al. ont suggéré que de petits cations (Li⁺ et Na⁺) peuvent être intercalés dans des environnements octaédriques vacants dans les feuillets de la structure HDL [183].

Ces cations semblent donc jouer un rôle dans le mécanisme de compensation de charge qui accompagne le transfert d'électron, avec une concurrence dans le mécanisme entre la perte de proton et l'expulsion des cations adsorbés [42, 45]. En outre, il est bien connu qu'en solution la sphère d'hydratation est plus petite pour Li⁺ et Na⁺ que pour les autres cations alcalins K⁺ et Cs⁺; ce fait semble influencer la distribution de l'eau dans les argiles cationiques par exemple. En effet, comme décrit par Salles et al., les montmorillonites de Li et de Na subissent un gonflement des mésopores lié à la faible dimension des cations, distinct du gonflement de l'interfeuillet observé avec des cations de dimensions plus importantes [185]. De plus, les mesures de conductivité électrique de ces composés lamellaires ont prouvé que les cations Li⁺ et Na⁺ sont plus mobiles que K⁺ [186]. On peut donc penser que la présence de ces petits cations hydratés à l'interface HDL-électrolyte peut modifier l'état d'hydratation des dépôts, facilitant la mobilité et donc la diffusion des espèces équilibrant la charge associée au transfert d'électrons et menant à une diminution des résistances (R_{et} et R_d). De façon surprenante, on

n'observe pas un tel effet de l'ion alcalin pour $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ pour lequel le processus d'oxydation ne comporte aucune composante résistive et semble être gouverné par un processus capacitif.

4.3 Influence de la distance intercationique

Il a été montré précédemment que le pH, la nature de l'électrolyte et la composition chimique du matériau jouent un rôle important sur la réponse électrochimique des composés HDL. L'étude de la relation entre les propriétés électrochimiques et la structure même de la phase HDL a été également poussée un peu plus loin. Comme vu dans le paragraphe IV.1.3., la valeur théorique x n'est pas directement liée avec le paramètre de maille a pour les faibles taux de Co^{2+} dans les composés $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$. Afin de corriger cette déviation par rapport aux valeurs théoriques attendues par la loi de Végard et de montrer clairement la relation entre la distance intercationique (a) et le comportement électrochimique des composés de cette série, l'évolution de la charge totale (Q_{tot}) et de la résistance au transfert de charges R_{et} ont été tracées en fonction de a . (Figure 84A et B).

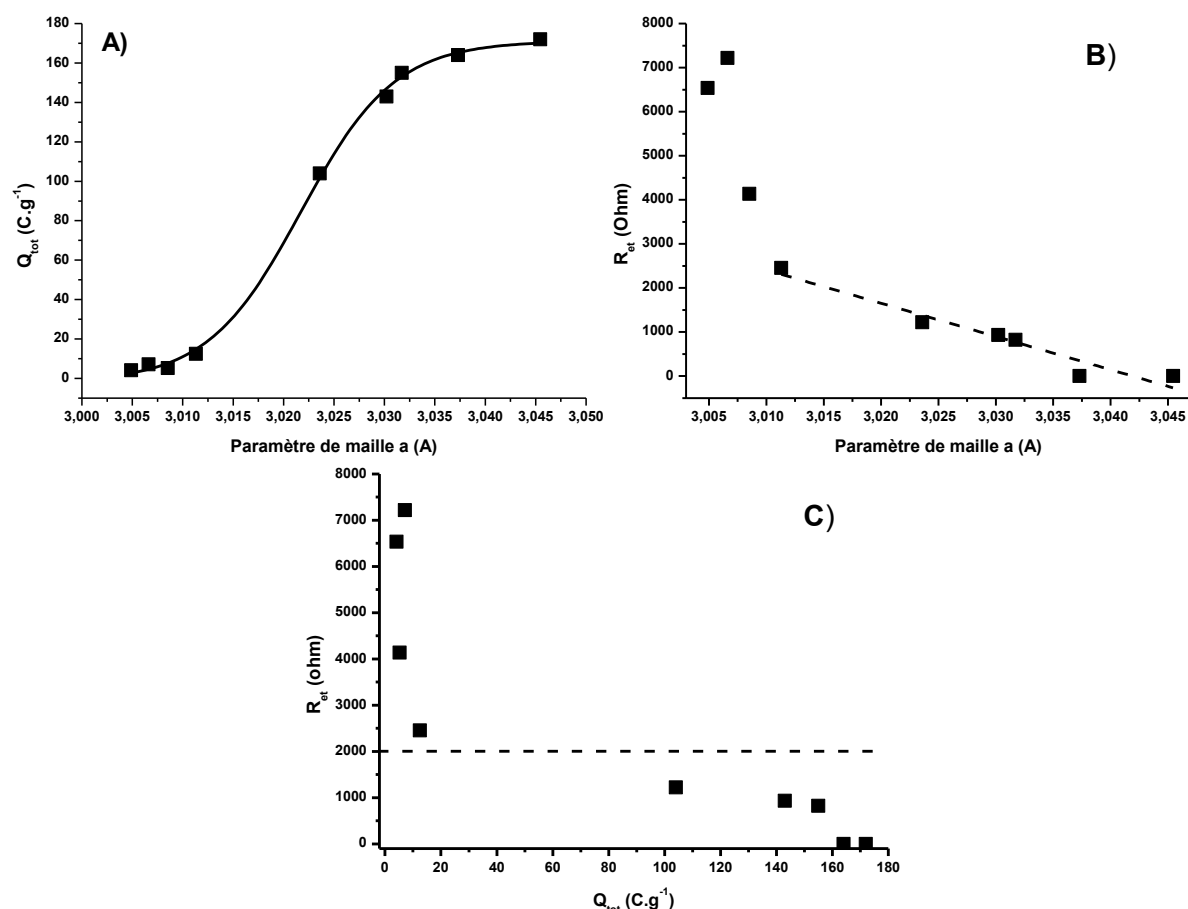


Figure 84: Représentation de l'évolution en fonction du paramètre de maille a de A) Q_{tot} et B) R_{et} et C) évolution de R_{et} en fonction de Q_{tot} .

Pour les phases HDL NiAl contenant une quantité faible de Co, le transfert d'électron est clairement limité (Q_{tot} faible). Quand les solutions solides bien définies $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ sont formées ($x > 0,4$ ou $a > 3,01 \text{ \AA}$), il apparaît une dépendance entre la distance interatomique dans les feuillets HDL et les valeurs de Q_{tot} . De même, il s'avère que la valeur de R_{et} diminue linéairement avec la distance intermétallique quand a est supérieur à $3,01 \text{ \AA}$ (Figure 84B). Ainsi, en traçant l'évolution de R_{et} en fonction de Q_{tot} (Figure 84C), l'existence d'une valeur seuil de résistance d'environ $2 \text{ k}\Omega$ apparaît. Au-dessous de cette valeur, Q_{tot} augmente fortement pour atteindre une valeur limite de 172 C.g^{-1} . Les propriétés électrochimiques des composés HDL sont ainsi directement liées à la nature et donc à la distance entre les cations dans les feuillets. L'influence sur le transfert des électrons peut ainsi être modulée en variant la composition chimique de la phase HDL.

5. Evolution des matériaux en cours et après analyse électrochimique

Après avoir étudié tous les paramètres influençant la réponse électrochimique de divers matériaux HDL, une étude complémentaire sur le devenir des matériaux a été réalisée en suivant l'évolution du taux de Co^{III} dans les composés $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ par PDF et XPS et en essayant de coupler les techniques de CV et de DRX afin de mieux comprendre les variations de composition et de structures se produisant en cours et après traitement électrochimique.

5.1 Evolution du taux de Co^{III}

Pour étudier les changements possibles de l'ordre structural à courte distance qui se produisent pendant le traitement électrochimique de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ (synthèse à l'air), des analyses de la PDF ont été réalisées sur deux échantillons traités électrochimiquement : $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3\text{ox}$, obtenu après électrolyse à un potentiel de $0,45 \text{ V/ECS}$ pendant 8 heures et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3\text{ox/red}$, oxydé pendant 8 heures à un potentiel de $0,45 \text{ V/ECS}$ puis réduit pendant 8 heures à un potentiel de 0 V/ECS . Dans le même temps, pour comprendre l'origine de l'oxydation et distinguer entre les effets de surface et de « bulk », la composition des échantillons traités a été également déterminée par les méthodes de titration iodométrique et XPS (Tableau 25).

Pour l'analyse XPS, les données présentées dans la figure 85, ont montré une évolution claire du profil expérimental en relation avec les processus d'oxydo-réduction. En effet, la

composante du pic satellite du pic $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ liée au Co^{III} , à peine visible sur le spectre du composé HDL non traité (a), augmente dans le cas du matériau oxydé (b) avant de diminuer pour le matériau oxydé puis réduit (c). Comme vu précédemment (paragraphe III.3.), les pourcentages de Co^{III} déterminés par XPS semblent systématiquement plus hauts qu'avec les autres méthodes indiquant que les phénomènes d'oxydation se produisent sans doute d'abord en surface (Tableau 25).

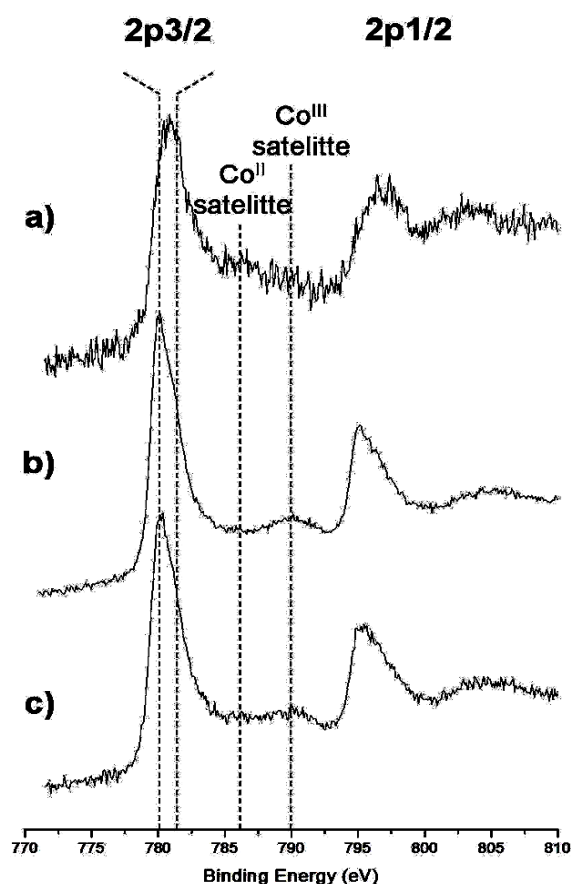


Figure 85: Spectres XPS Co_{2p} de a) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$, b) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3 \text{ ox}$ et c) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3 \text{ ox/red}$.

Tableau 25: Taux de Co^{III} dans le composés $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ après divers traitements électrochimiques déterminés par XPS, titration I_2 et PDF.

Composé	XPS		PDF		Titration I_2	
	% Co^{II}	% Co^{III}	% Co^{II}	% Co^{III}	% Co^{II}	% Co^{III}
$\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$	85	15	89	11	88	12
$\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3 \text{ ox}$	31	69	46	54	41	59
$\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3 \text{ ox/red}$	55	45	79	21	66	34

Dans la figure 86, les analyses PDF des échantillons électrochimiquement traités sont comparées à la référence $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$. Les changements de profil des courbes sont nombreux et concernent principalement le premier pic situé à faible distance. Pour l'échantillon $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3\text{ox}$, ce pic s'élargit et se dédouble quasiment en deux pics distincts probablement dus à une contribution plus importante des longueurs $\text{Co}^{\text{III}}\text{-OH}$ en raison du processus d'oxydation. La déconvolution de ce pic à l'aide de deux gaussiennes mène à deux distances de 1,89 Å et 2,15 Å attribuées à $\text{Co}^{\text{II}}\text{-OH}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{-OH}$ respectivement (voir III.2.2.2.). Les pourcentages relatifs de Co^{II} et de Co^{III} déterminés à partir des aires de pics sont de 46% pour Co^{II} et 54% pour Co^{III} (Figure 86B). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par titration iodométrique et XPS (Tableau 25).

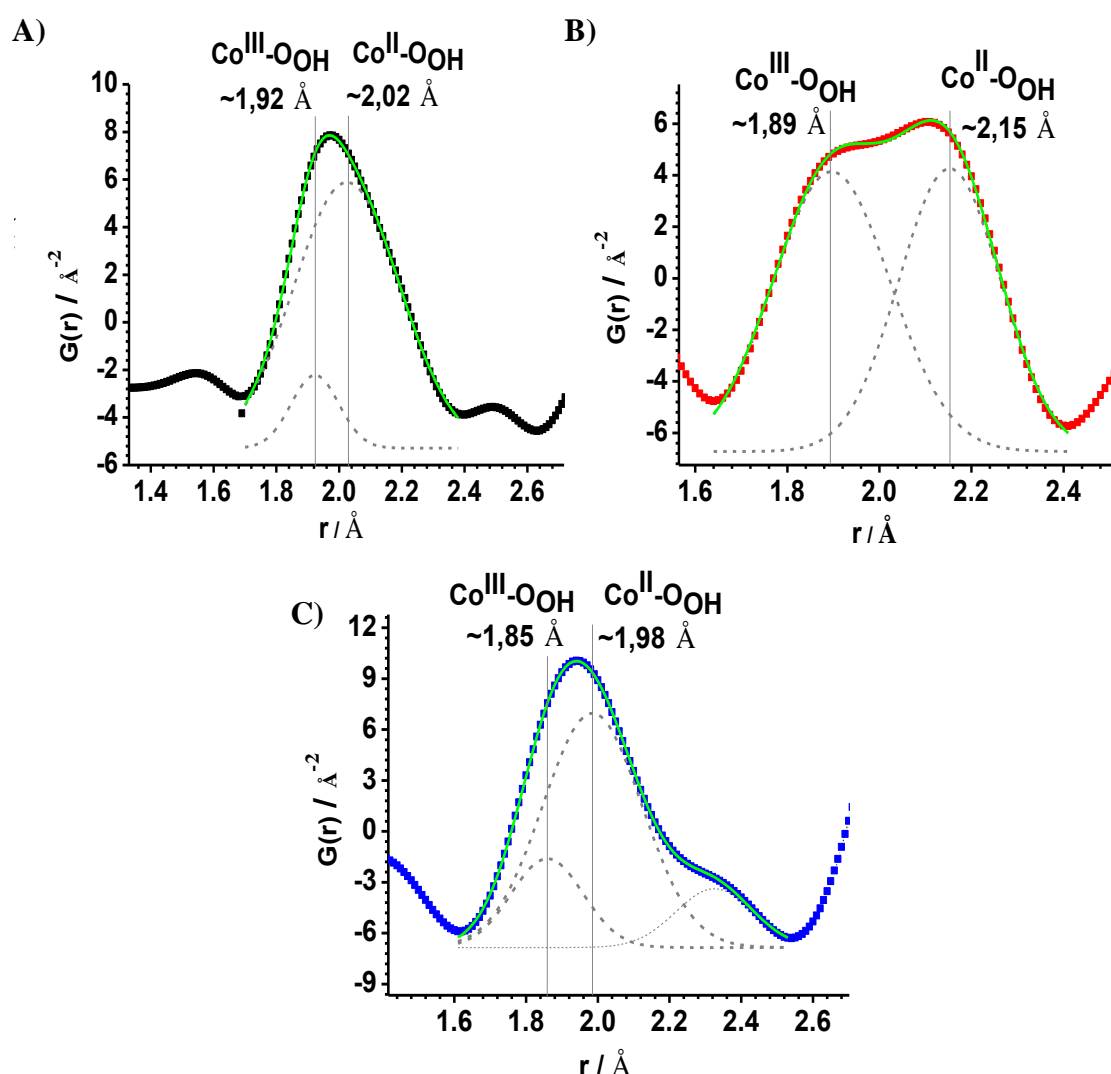


Figure 86: PDF des composés A) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$, B) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3\text{ox}$ et C) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3\text{ox/red}$

Après réduction, on observe un pic plus étroit et plus intense sur la PDF pour $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$

ox/red (Figure 86C). La déconvolution gaussienne conduit également à deux distances à 1,85 Å et à 1,98 Å attribuées encore à $\text{Co}^{\text{II}}\text{-OH}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{-OH}$. Les pourcentages relatifs sont 79% pour Co^{II} et 21% pour Co^{III} et se trouvent entre les valeurs obtenues par XPS et iodométrie (Tableau 25), semblant ainsi indiquer une différence nette de composition entre la surface et le « bulk » comme suggéré ci-dessus.

Comme prévu, les changements de la sphère d' O_{OH} autour des atomes de $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ ont comme conséquence les changements des distances de Co-Co à des distances de a , $\sqrt{3}a$ et $2a$ et visibles essentiellement dans le cas de l'échantillon $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3\text{ox/red}$. Une dégradation du matériau et la formation de phases secondaires lors du traitement électrochimique sont également possibles. Sur la figure 87 sont comparées les PDF expérimentales des échantillons traités électrochimiquement aux PDF calculées pour Co_3O_4 , CoO(OH) et $\beta\text{-Co(OH)}_2$. Bien qu'il ne soit pas facile d'être affirmatif en utilisant juste cette technique, il semble qu'aucune de ces dernières phases ne soit présente et donc puisse être formée lors de l'oxydation et de la réduction de l'HDL $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$.

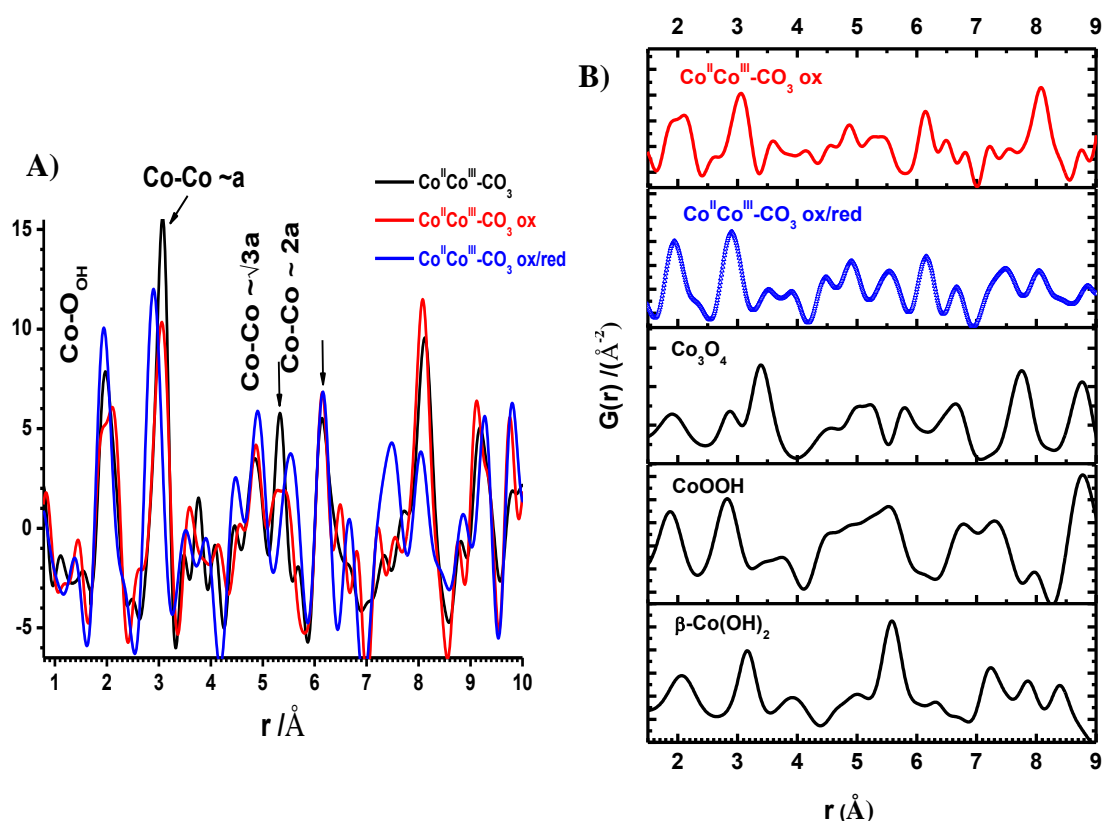


Figure 87: PDF des produits traités électrochimiquement A) et comparée à celle de produits pouvant éventuellement se former lors du traitement électrochimique B).

La formation éventuelle de phases secondaires transitoires au cours du traitement

électrochimique a été étudiée plus en détail grâce au couplage des analyses DRX/CV.

5.2 Evolution structurale en cours de cyclage : couplage DRX/CV

Afin de pouvoir suivre le devenir structural des matériaux en cours et après traitement électrochimique les techniques de DRX et CV ont été couplées à l'aide d'une cellule adaptée aux enregistrements sous rayonnement synchrotron. Celle-ci (Figure 88) a été mise au point par l'équipe de Sophie Peulon au LAMBE à Evry pour suivre la croissance cristalline lors de l'électrodéposition de birnessite $\delta\text{-MnO}_2$ ^[187]. Les analyses ont été réalisées en incidence rasante ($\Omega \leq 1,5^\circ$) en utilisant le rayonnement synchrotron sur la ligne Cristal à SOLEIL ($\lambda = 0,4388 \text{ \AA}$). Les enregistrements *operando* des diffractogrammes X des raies de diffraction (00*l*) et (110), à travers la couche de kapton (contre-électrode) et l'électrolyte, ont été réalisés en cours de cyclage ou d'électrolyse en milieu KOH 0,1M sur les composés $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ (synthèse sous air) et $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$. Des enregistrements ont également été réalisés *ex-situ* sur les poudres dans des capillaires après traitement électrochimique afin de comparer la structure du composé séché après traitement électrochimique et les éventuelles phases secondaires qui auraient pu se former.

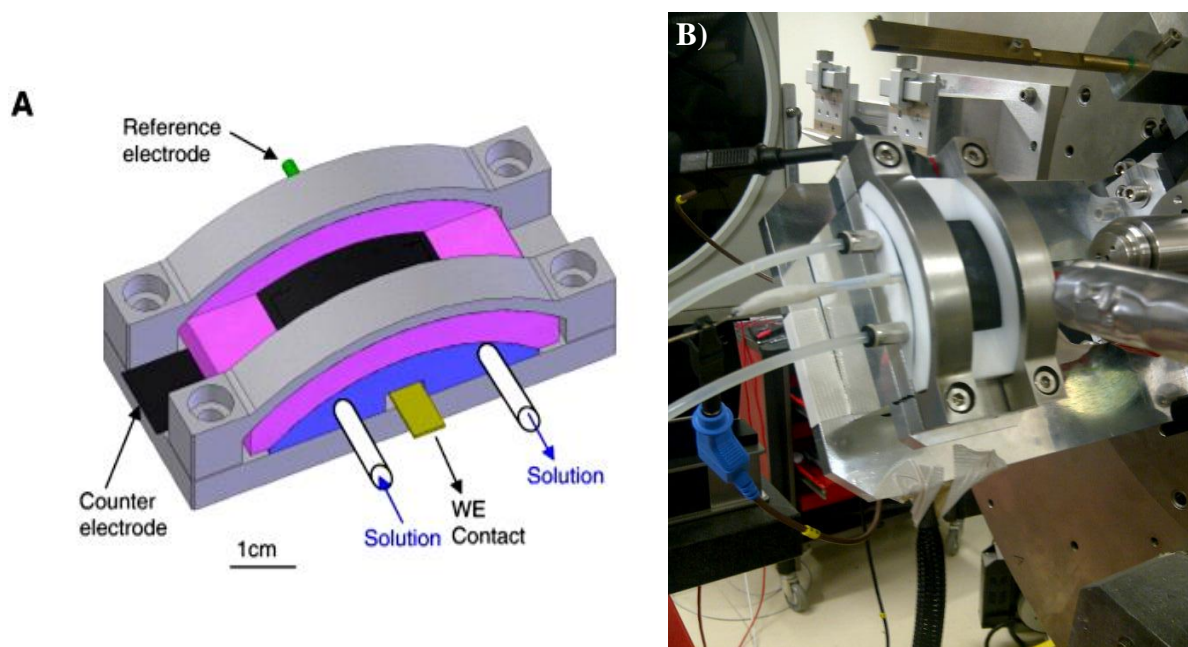


Figure 88: A) Schéma de la cellule permettant le couplage DRX/CV et B) Installation dans le faisceau de rayonnement synchrotron sur la ligne Cristal de SOLEIL.

Les enregistrements successifs des raies (00*l*) de la phase $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ ont montré la

conservation de l'information lamellaire au cours de l'électrolyse à des potentiels de 0,5 et 0,7 V/(Ag/AgCl) (Figure 89A et B) avec cependant une amorphisation ou une dégradation du matériau pour un potentiel de 0,8 V/(Ag/AgCl) (Figure 89C). A ce potentiel, l'oxydation de l'eau commence à se produire avec dégagement d'O₂ sur l'électrode, ce qui pourrait expliquer la désagrégation du film.

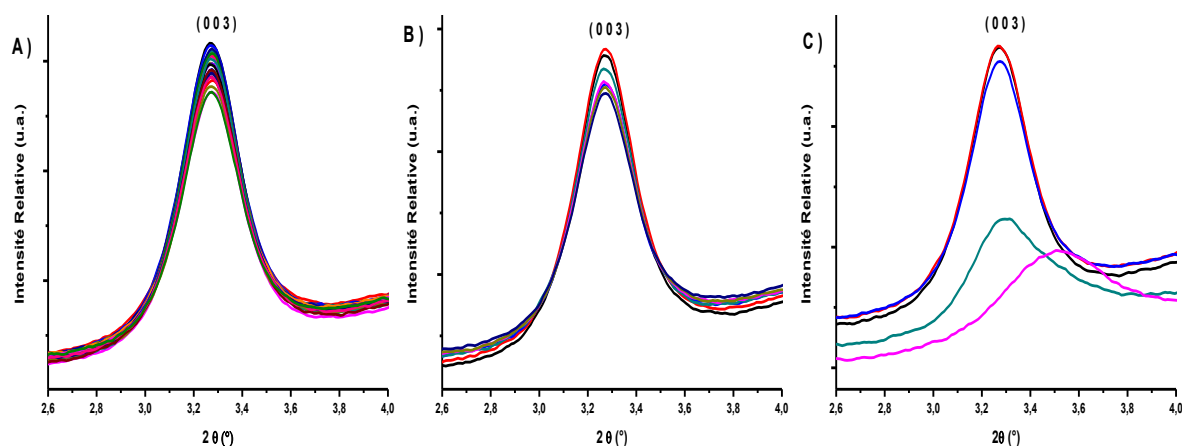


Figure 89: Suivi de la raie de diffraction (003) des films de Co^{II}Co^{III}-CO₃ lors d'électrolyses à des potentiels de A) 0,5, B) 0,7 et C) 0,8 V/(Ag/AgCl) ($\lambda = 0,4388 \text{ \AA}$, $\Omega = 0,5^\circ$).

La structure intrafeuillet, liée à la raie (110), adopte le même comportement et n'est pas modifiée lors de traitements d'électrolyse à 0,5 et 0,7 V/ECS (Figure 90A et B) mais disparaît pour le traitement à 0,8 V/(Ag/AgCl) (Figure 90C). Les mêmes résultats ayant été obtenus pour Co₂Al et Ni₂Al-NO₃, il peut donc être conclu que la structure lamellaire et même la structure intrafeuillet des phases HDL sont stables lors du traitement d'électrolyse sauf lorsque le potentiel appliqué est trop élevé.

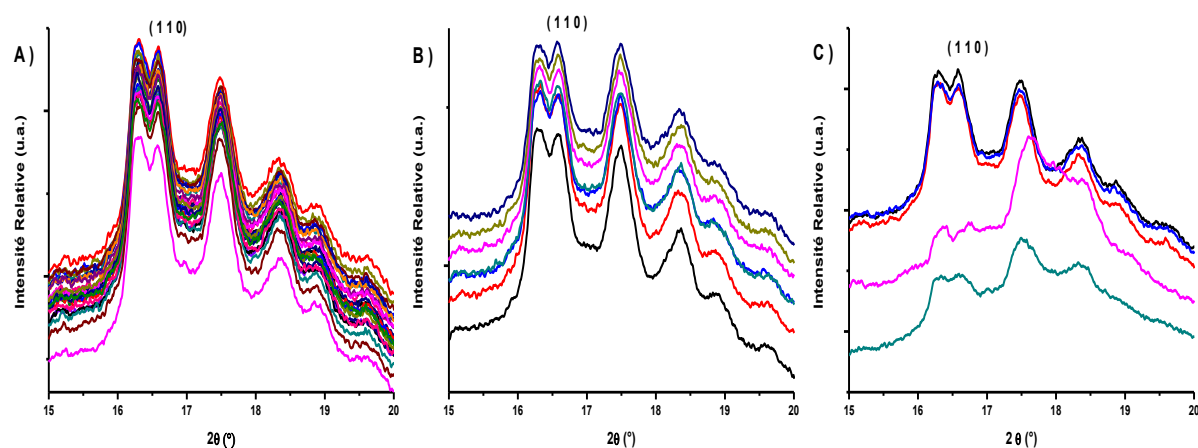


Figure 90: Suivi de la raie de diffraction (110) des films de Co^{II}Co^{III}-CO₃ lors d'électrolyses à des potentiels de A) 0,5, B) 0,7 et C) 0,8 V/(Ag/AgCl) ($\lambda = 0,4388 \text{ \AA}$, $\Omega = 0,5^\circ$).

Après avoir montré la stabilité des matériaux HDL lors de l'oxydation, l'étude de

l'enchaînement des cycles d'oxydation et de réduction a permis de confirmer que cette stabilité structurale était toujours conservée lors du cyclage électrochimique dans une fenêtre de potentiel comprise entre 0 et 0,7 V/(Ag/AgCl). Cette étude a été réalisée sur la phase $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ en suivant les raies caractéristiques (003), (006) et (110) (Figure 91).

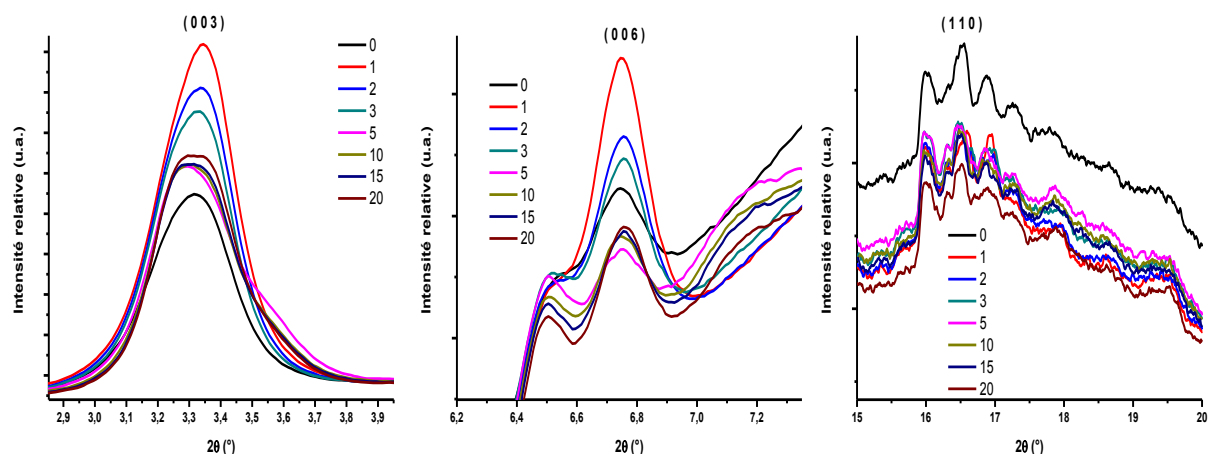


Figure 91: Suivi des raies (003), (006) et (110) lors des cyclages successifs entre et mV/ESC d'un film de $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ ($\lambda = 0,4388 \text{ \AA}$, $\Omega = 1^\circ$).

La première chose à noter est que la distance interlamellaire correspondant au premier pic est de $7,7 \text{ \AA}$ ce qui nous montre que dès le contact avec l'électrolyte, les anions NO_3^- sont remplacés par les anions CO_3^{2-} avant même le début du traitement électrochimique. La phase qui est analysée est donc une phase HDL- CO_3 liée à la carbonatation rapide des solutions de KOH dès le contact avec l'air.

La cristallinité du matériau semble affectée. En effet, lors du premier cycle, l'intensité de la raie (003) augmente, signe d'une cristallinité plus importante avant de diminuer et de se stabiliser après 5 cycles environ. L'évolution des diffractogrammes au cours des cycles (1-20) est assez importante. Ainsi, pour les raies (003) et (006) après 5 cycles, il apparaît un épaulement à droite. Cet épaulement, plus visible sur la raie (006), correspond à une distance interlamellaire autour de $7,5 \text{ \AA}$ qui pourrait correspondre à l'intercalation d'anions OH^- . Sur la raie (006), un autre pic apparaît à gauche de la raie principale correspondant à une distance lamellaire plus importante, et qui pourrait correspondre à une intercalation d'anion NO_3^- restant en solution. Aucun pic pouvant correspondre à d'autres phases oxydes ou hydroxydes n'est ainsi visible. L'arrangement intrafeuillet ne semble pas modifié comme en témoigne la raie (110).

L'analyse *ex-situ* des composés obtenus après oxydation de $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ à 0,8 V/(ECS) pendant 8 h et oxydation dans les mêmes conditions puis réduction pendant 8 h (Figure 92) confirme la stabilité du matériau HDL. Le déplacement des raies (00l) confirme, une fois encore, l'échange $\text{NO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ qui se produit lors de la mise en contact du matériau avec l'électrolyte alcalin. La raie (110) semble aussi être modifiée mais témoigne toujours de la présence d'une phase HDL. La diminution de son intensité est liée à une amorphisation du matériau lors du traitement électrochimique, son déplacement à l'augmentation du taux de Co^{III} dans les feuillets lors de l'oxydation électrochimique qui induit une diminution de la distance moyenne $\text{M}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{III}}$ et le dédoublement des raies (110) et (113) à l'intercalation des anions carbonate qui induit un déplacement de la raie (113).

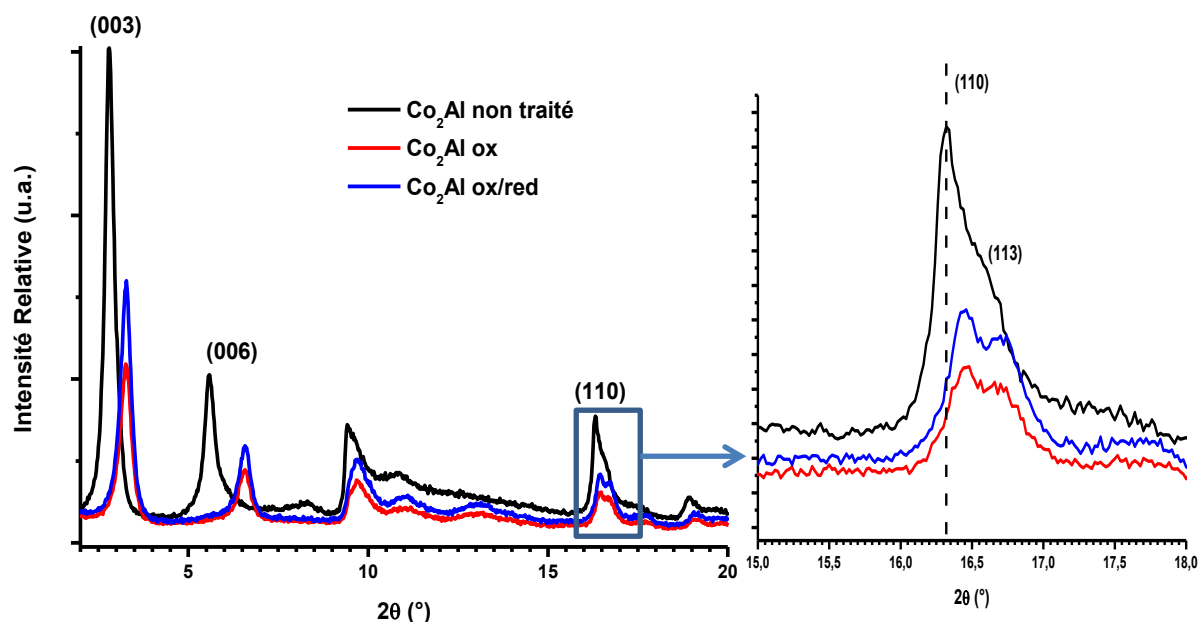


Figure 92: Diffractogrammes obtenus sur la ligne Cristal du composé $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ après traitement électrochimique (analyse de poudre en capillaire, $\lambda = 0,4388 \text{ \AA}$).

Les résultats confirment le maintien de la phase HDL après échange $\text{NO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ lors de la mise en solution dans un électrolyte aqueux basique et traitement électrochimique.

6. Conclusion

Ainsi, il a été montré tout au long de ce chapitre les effets de la présence de cations métalliques 3d et plus particulièrement du cobalt sur la réponse électrochimique des phases HDL. Malgré la proximité dans la classification périodique des cations Co, Ni et Fe, leur nature de ceux-ci ainsi que leurs proportions ont un effet très important sur les processus

faradiques mis en jeu et sur les propriétés capacitives des matériaux.

Il apparaît clairement que l'HDL NiAl a un comportement faradique limité par la diffusion dans l'électrolyte. L'association de ce matériau avec des feuillets de graphène, ainsi que la modification de la nature et de la concentration de l'électrolyte permettent d'en augmenter la réponse électrochimique en améliorant d'une part la conductivité électrique et d'autre part en facilitant la diffusion de l'électrolyte. La formation de phases ternaires $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}$ apparaît aussi intéressante, le cobalt amenant une composante pseudo-capacitive au matériau. Le cobalt peut aussi servir de relai d'électron vis-à-vis d'un médiateur redox intercalé entre les feuillets d'HDL comme l'ABTS qui a un potentiel redox voisin de celui du cobalt. Un effet coopératif est aussi obtenu en associant le cobalt avec des métaux trivalents redox comme le Fe^{III} ou encore le Co^{III} .

Les solutions envisagées pour augmenter les propriétés électrochimiques des phases HDL semblent donc appropriées et modulables en fonction des processus électrochimiques (faradique ou capacitif) mis en jeu et de l'application souhaitée. L'étude de la potentialité applicative de ces matériaux termine ainsi l'étude dans le chapitre suivant.

Chapitre V :

Applications électrochimiques potentielles

1. Application en tant que matériau d'électrode de supercondensateur

De par les propriétés capacitives élevées des phases HDL contenant du cobalt entrevues grâce à la technique d'EIS (voir paragraphe IV.3.), l'application de ces matériaux en tant que matériau d'électrode pour le stockage de l'énergie a été envisagée. Le but est ici de stocker les charges à travers des processus plus faradiques qu'électrostatiques de surface. Etant donné la gamme de potentiels mis en jeu pour observer ces processus, une application en tant qu'électrode positive de dispositif de type pseudocondensateur semble être l'application la plus appropriée.

Dans le chapitre introductif, de nombreux matériaux HDL contenant pour la plupart du cobalt associé à de l'aluminium ont déjà été proposés pour de tels dispositifs comme l'ont résumé Mousty et Leroux ^[23]. Leur association dans des composites avec des nanocarbones (nanotubes ou nanofeuillets, nanodisques, nanocones, ...) a aussi été étudiée ^[53, 55, 93, 94, 96, 188, 189]. Cependant, les propriétés capacitives des phases contenant du Co^{II} associé au Fe^{III} ou au Co^{III} n'ont jamais été étudiées ni proposées pour de telles applications. Celles-ci vont donc être développées dans la première partie de ce chapitre et comparées à celles des phases $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$.

Il est à noter qu'ici, il a été choisi de tester les matériaux uniquement en milieu aqueux peu concentré (0,1 M) alors que dans la plupart des cas déjà rapportés la concentration des électrolytes employés peut atteindre 6 M et que l'utilisation d'électrolytes organiques est parfois nécessaire pour agrandir le domaine de potentiel dans lequel il est possible de travailler. L'objectif ici étant plutôt la comparaison des différents matériaux que la recherche d'une performance maximale, il a été choisi de se placer dans les mêmes conditions pour tous les échantillons (électrolyte, concentrations, quantité déposée sur l'électrode, fenêtre de potentiel).

1.1 Etude galvanostatique des propriétés capacitives

La technique permettant de déterminer ces propriétés capacitives est le Cyclage Galvanostatique avec Limitation de Potentiel (GCPL). Elle permet d'appliquer une densité de courant d'oxydation (charge) puis de réduction (décharge) au matériau sur une fenêtre de

potentiel fixe et de pouvoir réaliser un grand nombre de cycles charge/décharge. Le traitement des données permet ensuite d'accéder aux capacitances de charge et de décharge du matériau à partir de la formule :

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V}$$

Où C est la capacitance du matériau en $F \cdot g^{-1}$, I/m est la densité de courant en $A \cdot g^{-1}$, Δt est la durée nécessaire pour atteindre la limite en potentiel en s et ΔV est la fenêtre de potentiel d'analyse en V.

1.1.1 Phases $(Co_xNi_{1-x})_2Al-NO_3$

L'étude des propriétés capacitives des composés de la série $(Co_xNi_{1-x})_2Al-NO_3$ et des composites correspondants a été réalisée pour $x = 0 ; 0,5$ et 1 en milieu KOH, NaOH et LiOH $0,1$ M. La densité de courant a été fixée à $1 A \cdot g^{-1}$ sur une fenêtre de potentiel de $0,35$ V.

La forme des courbes obtenues et présentées sur la figure 93 est différente selon la composition. Pour Ni_2Al-NO_3 et $Ni_2Al-NO_3@10\%GOr$ (Figure 93A et B), il apparait des sauts de potentiels immédiats associés à un effet résistif au début de la charge. Par la suite, le potentiel reste quasi constant sur toute la gamme de temps. Ceci est en accord avec la faible contribution du phénomène capacitif de double couche et le fait que seul un processus faradique se produit autour de $0,55$ V/ECS. Notez que le processus de charge est très limité en milieu KOH dû à une résistance très élevée comme vu dans le chapitre précédent à travers les analyses d'EIS.

La présence de GOr augmente cependant la partie capacitive du processus dans le composite. Pour $Co_1Ni_1Al-NO_3$ (Figure 93C) et Co_2Al-NO_3 (Figure 93D), le potentiel augmente presque linéairement avec le temps indiquant qu'un phénomène capacitif de double couche a également lieu avec le processus faradique (comportement pseudo-capacitif). Dans tous les cas, les processus de décharge sont plus rapides.

Les capacitances de charge et de décharge des composés sont énumérées dans la Tableau 26.

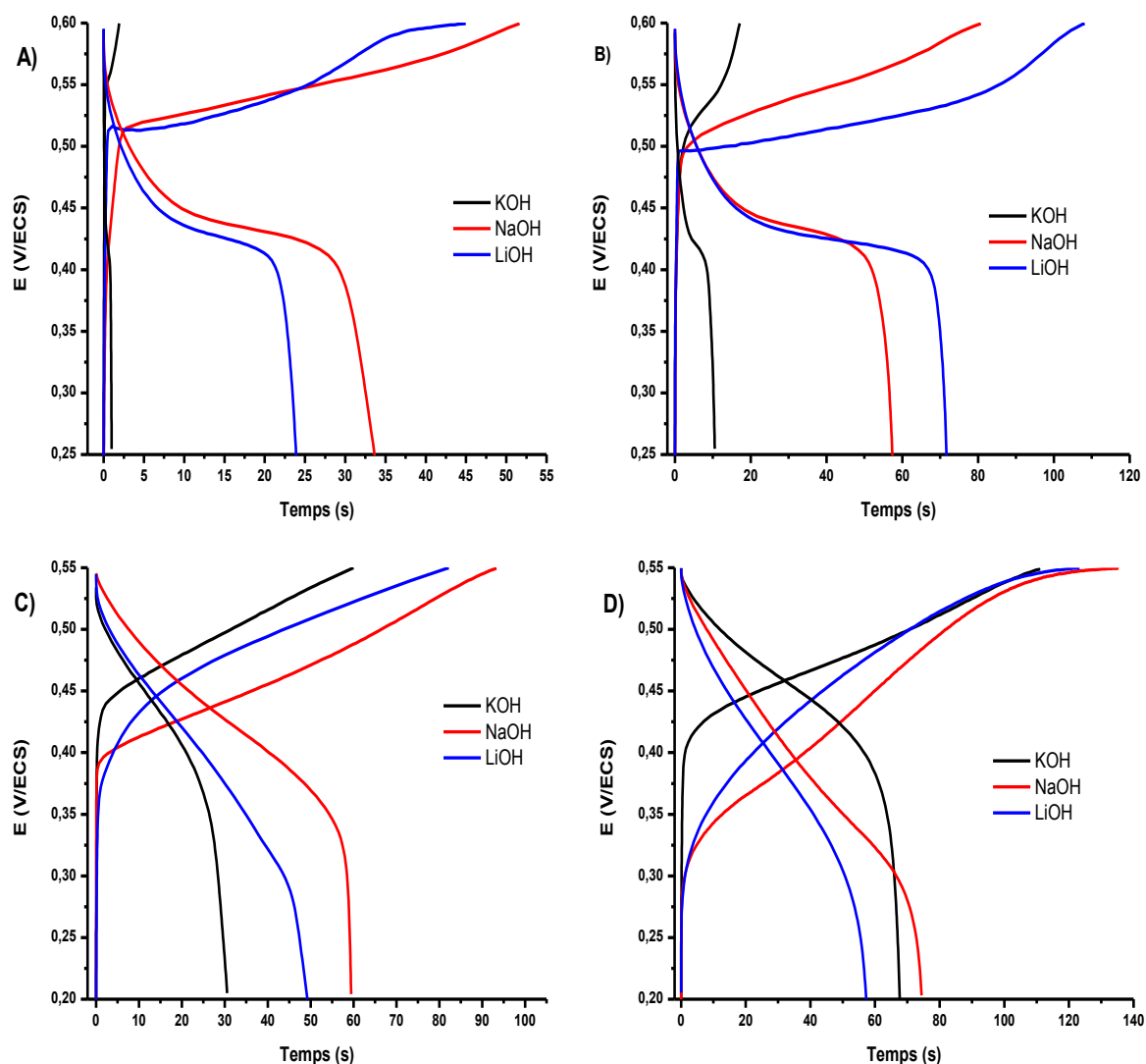


Figure 93: Courbes de charge/décharge à 1 A.g^{-1} des composés A) $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$, B) $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3@10\%\text{GOr}$, C) $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Al-NO}_3$ et D) $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$.

Les capacitances obtenues confirment que $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$ en milieu KOH montre des valeurs très faibles (5 F.g^{-1} pour la charge et 3 F.g^{-1} pour la décharge), alors que les valeurs de capacitances de charge sont de 50 F.g^{-1} pour le composite, 170 F.g^{-1} pour $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Al-NO}_3$ et 340 F.g^{-1} pour $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ dans le même électrolyte. Les mesures de GCPL démontrent une fois encore que la nature de l'électrolyte a une influence moindre pour les HDL contenant du Co comparés à ceux contenant du Ni. La capacitance de charge pour $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$ grimpe ainsi jusqu'à 130 et 150 F.g^{-1} en milieu LiOH et NaOH respectivement. Pour le composite $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3@10\%\text{GOr}$, la valeur obtenue est de 310 F.g^{-1} dans LiOH est relativement proche de celle obtenue pour $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ (360 F.g^{-1}) confirmant ainsi les résultats obtenus pour l'électroactivité de ces phases (voir IV.4.2). Dans tous les cas, la capacitance de décharge est inférieure à la capacitance de charge montrant une réversibilité faible dans le processus

faradique de stockage de charge lors des processus successifs de charge/décharge.

Tableau 26: Valeurs de capacitance calculées pour les composés $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$.

Composé		Capacitance à 1 A.g ⁻¹ (F.g ⁻¹)		
		KOH	NaOH	LiOH
Ni₂Al	Charge	5	150	130
	Décharge	3	80	70
Ni₂Al@GOr	Charge	50	230	310
	Décharge	30	130	160
Co₁Ni₁Al	Charge	170	270	240
	Décharge	90	140	150
Co₂Al	Charge	340	390	360
	Décharge	190	210	170

1.1.2 Phase Co₂Al: effet de la nature de l'anion

La comparaison entre les valeurs obtenues pour les phases Co₂Al-NO₃ et Co₂Al-CO₃ a été une fois encore réalisée ici en utilisant une densité de courant de 1 A.g⁻¹ dans du KOH 0,1 M. Les résultats obtenus de 340 F.g⁻¹ pour la phase intercalée par les anions NO₃⁻ et de 320 F.g⁻¹ pour celle contenant le CO₃²⁻ démontrent que la nature de l'anion n'a aucun effet sur les processus pseudofaradiques de stockage de charges ce qui est normal étant donné qu'il a été vu dans le chapitre précédent que dès leur contact avec le milieu basique, les phases HDL-NO₃ devenaient, par échange anionique, des phases HDL-OH puis CO₃²⁻ après séchage.

1.1.3 Phases au Co: effet de la nature du métal trivalent

Les phases contenant les cations Co^{II} associés à Fe^{III}, Co^{III} ou Al^{III} ont été analysées en appliquant des densités de courant variant de 0,5 à 50 A.g⁻¹ lors des analyses GCPL. Pour 0,5 A.g⁻¹, une capacitance de 1490 F.g⁻¹ a été obtenue pour le composé Co^{II}Co^{III}-CO₃ synthétisé à l'air. La capacitance pour Co₂Al-CO₃ est, quant à elle, limitée à 760 F.g⁻¹ et celle de Co₂Fe-CO₃ à 660 F.g⁻¹ montrant bien que l'environnement des cations Co^{II} est très important pour les processus redox dans ces matériaux (Tableau 27). À une densité de courant bien plus élevée de 50 A.g⁻¹ exaltant alors les phénomènes surfaciques de stockage, la composition monométallique soutient encore 20 F.g⁻¹ contre 2 F.g⁻¹ pour Co₂Al-CO₃ et 45 F.g⁻¹ pour Co₂Fe-CO₃. Ces résultats démontrent clairement les propriétés capacitives de double couche sensiblement plus élevées pour Co₂Fe-CO₃ que pour Co^{II}Co^{III}-CO₃ et Co₂Al-CO₃. De plus les

capacitances de décharge sont plus élevées dans le cas du $\text{Co}_2\text{Fe-CO}_3$ à faible densité d'énergie montrant des processus redox plus réversibles et une efficacité (rapport entre capacitance de charge et de décharge) plus importante que pour les deux autres phases.

Tableau 27: Capacitances de charge et de décharge à diverses densités de courant pour les phases $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$.

Densité de courant (A.g ⁻¹)	Co ^{II} Co ^{III} -CO ₃		Co ₂ Al-CO ₃		Co ₂ Fe-CO ₃	
	Capacitance (F.g ⁻¹)					
	Charge	Décharge	Charge	Décharge	Charge	Décharge
0,5	1490	340	720	265	660	450
1	860	305	320	200	530	355
2	405	230	200	150	355	280
5	280	200	135	120	265	240
10	210	170	90	80	200	180
20	110	95	30	30	135	125
50	20	18	2	2	45	40

1.1.4 Phases $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$: effet de la méthode de synthèse

Pour une densité de courant de 1 A.g^{-1} dans le cas des produits $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ synthétisés à l' O_2 , les meilleures propriétés capacitatives sont obtenues pour $\text{Co}^{\text{II}}_7\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ ($T_{\text{O}_2} = 2 \text{ h}$) (Figure 94A et B). Il est à noter que l'évolution de la capacitance en fonction du taux de Co^{III} (Figure 94C) a la même allure que pour les composantes CPE_d et CPE_e montrées dans la figure 73B du chapitre IV. À une densité de courant de $0,5 \text{ A.g}^{-1}$, cette phase a montré une capacitance de 1540 F.g^{-1} avec une rétention de capacitance de 135 F.g^{-1} associée à une densité de 50 A.g^{-1} (Tableau 28).

Tableau 28: A) Capacitances des composés $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ à une densité de courant de 1 A.g^{-1} et B) Capacitances obtenues pour la phase avec $T_{\text{O}_2} = 2 \text{ h}$ à différentes densités de courant.

A)	$\text{Co}^{3+}/\text{Co}_{\text{tot}}$ (%)	Capacitance de charge (F.g^{-1})	Capacitance de décharge (F.g^{-1})	B)	Densité de courant (A.g^{-1})	Capacitance de charge (F.g^{-1})	Capacitance de décharge (F.g^{-1})
	7	350	160		0,5	1540	715
	10	480	215		1	1015	550
	12	1015	550		2	605	425
	13	820	420		5	455	405
	14	570	275		10	350	320
	16	400	170		20	220	205
	12 (Air)	860	305		50	135	130

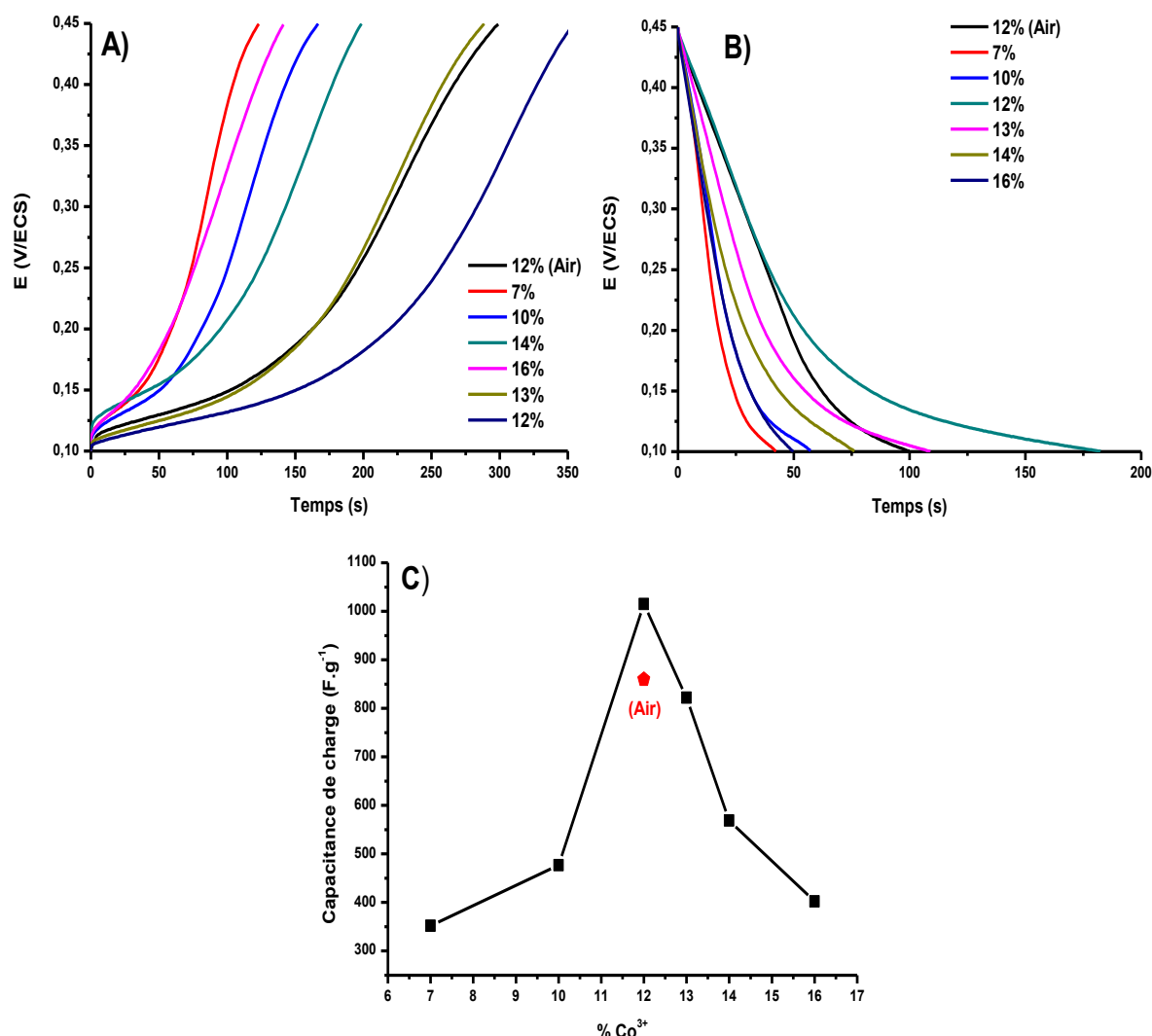


Figure 94: Courbes de A) charge et B) décharge des composés $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ à 1 A.g^{-1} et C) Evolution de la capacitance de charge en fonction du pourcentage de Co^{III} dans ces phases.

Ainsi, en termes de performances, les composés $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ synthétisés sous air pendant 60 h ou sous O_2 pendant 2 h, contenant tous les deux 12% de Co^{III} , montrent des capacitances de charge d'environ $\approx 1500 \text{ F.g}^{-1}$ à une densité de courant de $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ (Tableau 27). Mais d'un autre côté, la rétention de capacitance observée à forte densité de courant (50 A.g^{-1}) souligne l'avantage de l'oxydation à l' O_2 pour les propriétés capacitatives enregistrées pour les processus de charge rapide. Une telle différence peut être expliquée par une surface externe exposée plus importante pour la phase O_2 , comme suggéré par la valeur importante de la composante CPE_{et} mise en évidence par les mesures d'EIS (voir paragraphe IV.3.3). Ceci peut être confirmé en regardant également les valeurs Q_{tot} , et de Q_{out} (paragraphe IV.2.4). En effet, une valeur plus élevée de Q_{out} a été trouvée pour le produit oxydé à l' O_2 tandis que la valeur de Q_{tot} est presque la même pour les deux composés. Cette différence démontre qu'à forte densité de courant où seulement le phénomène de capacité de double couche est impliqué dans le

processus capacitif, les produits obtenus à l'O₂ exposent plus de surface et peuvent stocker plus de charge. Au contraire, à faible densité de courant où le processus faradique est prédominant, les deux composés présentent presque les mêmes propriétés de stockage de charge. L'ensemble des matériaux est alors concerné, nivelant ainsi les effets de texture liés à la synthèse.

A notre connaissance, les valeurs obtenues pour ces deux composés sont parmi les valeurs les plus élevées jamais rapportées pour des composés HDL. Il est également à noter que le matériau d'électrode est ici simplement déposé en couche mince sur la surface d'électrode en l'absence d'agent liant ou de percolant électronique facilitant le transfert des électrons et qui aurait augmenté la réponse à haute densité de courant.

1.1.5 Phases Co^{II}Co^{III}-CO₃ : effet de l'ajout de 10% de GOr

Pour vérifier l'éventuel apport de la présence de GOr sur les performances à haute densité de courant, les valeurs obtenues pour le composé Co^{II}Co^{III}-CO₃ oxydé à l'air et son composite avec 10% massique de GOr ont été comparées (Tableau 29).

Tableau 29: Capacitances calculées pour le composé Co^{II}Co^{III}-CO₃ synthétisé à l'air et son composite avec le GOr.

Densité de courant (A.g ⁻¹)	Capacitance de charge (F.g ⁻¹)	Capacitance de décharge (F.g ⁻¹)	Capacitance de charge (F.g ⁻¹)	Capacitance de décharge (F.g ⁻¹)
	Co ^{II} Co ^{III} -CO ₃		Co ^{II} Co ^{III} -CO ₃ @10% GOr	
0,5	1490	340	1420	580
1	860	305	930	500
2	405	230	560	425
5	280	200	390	350
10	210	170	280	255
20	110	95	160	155
50	20	18	30	20

Ainsi, la présence de GOr permet effectivement d'augmenter les performances capacitatives du matériau à forte densité de courant en apportant sans doute de la surface pour permettre le stockage des charges sous forme de double couche électrostatique. De plus, il permet d'augmenter les capacitances de décharge et donc d'améliorer la réversibilité du processus et ainsi d'augmenter l'efficacité du système.

1.2 Performances: Diagrammes de Ragone

La représentation des performances à travers les diagrammes de Ragone ^[25] pour toutes les phases HDL contenant du Co comparées à la phase non électroactive $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$ et au précurseur $\beta\text{-Co(OH)}_2$ est présentée sur la figure 95 pour la charge (A) et la décharge (B). Les domaines de puissance et d'énergie couverts par ces matériaux sont larges et vont des performances de type batterie (faible densité de puissance mais forte densité d'énergie) aux performances de type condensateur (faible densité d'énergie mais très forte densité de puissance) (voir figure 3, paragraphe I.1.3.2), classant bien ces matériaux dans le domaine intermédiaire des supercondensateurs. La comparaison qui est faite ici montre à travers la représentation logarithmique que les performances pour le stockage de l'énergie des phases HDL au Co et plus particulièrement des phases $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ sont beaucoup plus importantes que celles des phases non électroactives.

Comme vu sur la figure 95A et A', l'environnement du cobalt, et donc la nature du métal trivalent auquel il est associé, a une influence très importante sur les performances capacitives du matériau. Son taux également module de façon importante son comportement comme en témoigne les différences nettes entre les phases synthétisées à l' O_2 (Figure 95B et B') contenant des pourcentages de Co^{III} croissants quoique toujours relativement faibles comparés au pourcentage de Co dans les phases Co_2Fe et Co_2Al .

L'ajout de GOr permet, lui, d'augmenter les performances du matériau à forte densité de puissance ainsi que la réversibilité (efficacité). Ceci se traduit par des densités d'énergie lors de la décharge qui sont supérieures à celles de la phase $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ seule alors que lors de la charge, les performances sont beaucoup plus similaires.

Ainsi, le comportement montré à travers ces diagrammes est largement compétitif avec celui d'autres systèmes proposés pour réaliser des électrodes de supercondensateurs contenant par exemple des hydroxydes de nickel et du graphène ^[190, 191] ou des oxydes de cobalt de type CoO dopés avec des microsphères de carbone ^[192], des nanopétales d'hydroxydes de cobalt ^[193, 194], des hydroxydes de cobalt associés avec des CNT ^[195], des Co_3O_4 mésoporeux ^[196], ou encore des nanofeuillets HDL Co-Ni ^[197].

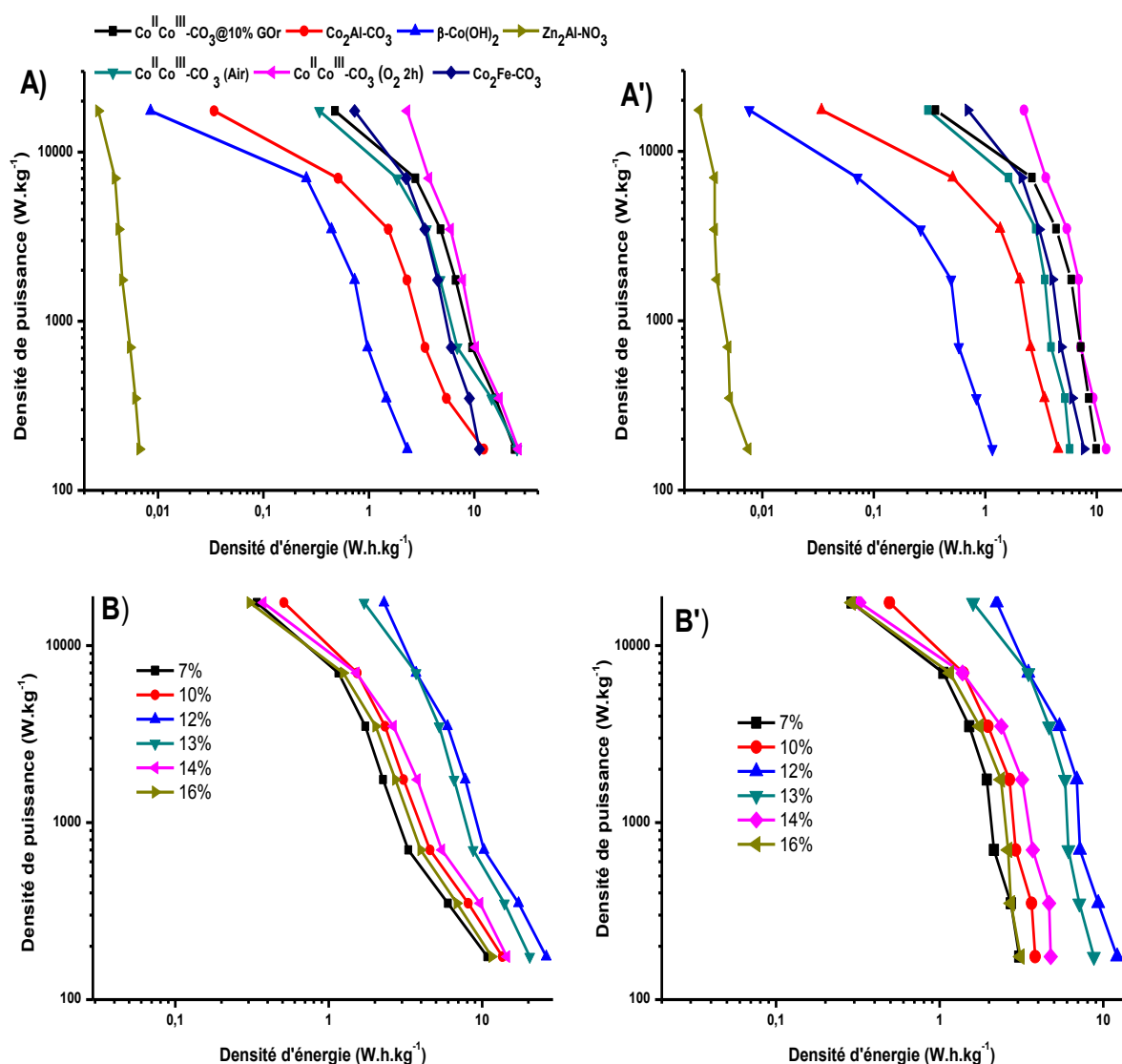


Figure 95: Diagramme de Ragone pour la A) charge et B) décharge des phases HDL contenant du Co et B) charge et B') décharge des composés Co^{II}Co^{III}-CO₃ synthétisés à l'oxygène.

1.3 Stabilité de la performance lors du cyclage

La stabilité des performances lors du cyclage (charge et décharge) a été évaluée après 100 cycles à 1 A.g⁻¹ et 300 cycles à 2 A.g⁻¹ (Figure 96) pour le produit Co^{II}Co^{III}-CO₃ oxydé à l'air et son composite avec le GOr. La perte de capacitance pour Co^{II}Co^{III}-CO₃ équivaut à environ 25 % de la valeur initiale pour la charge à 1 A.g⁻¹ (Figure 96A) et à 15 % à 2 A.g⁻¹ (Figure 96B). La présence de GOr semble induire une diminution des performances plus importante avec plus de 50% des valeurs initiales qui sont perdues quelle que soit la densité de courant.

L'efficacité électrochimique entre le champ cathodique et anodique, représentée par les rapports des capacitances décharge/charge, s'avère stable lors du cyclage à 37 % à 1 A.g⁻¹ et

65 % à 2 A.g^{-1} dans le cas de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$. Des efficacités plus élevées liées à des capacitances de décharge plus importantes sont obtenues en présence de GOr.

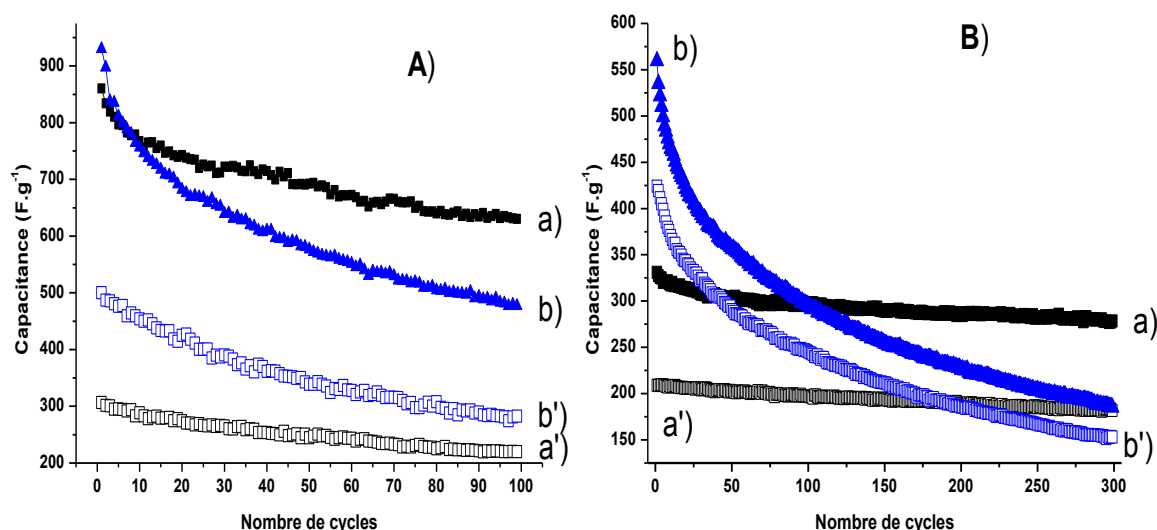


Figure 96: Evolution de la capacitance en fonction du nombre de cycles à A) 1 A.g^{-1} et B) 2 A.g^{-1} pour la charge de a) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ (air) et b) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3@10\%\text{GOr}$ et la décharge de a') $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ et de b') $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3@10\%\text{GOr}$.

Pour conclure, les phases HDL au Co présentent donc des propriétés capacitives potentiellement intéressantes pour des applications en tant que matériau d'électrode positive de supercondensateur utilisant le stockage pseudocapacitif des charges. Leurs performances peuvent être facilement modulées en ajoutant de faibles quantités de percolants électroniques ou en jouant sur la composition chimique du matériau. Il est cependant nécessaire de trouver des solutions pour stabiliser leurs performances rapidement diminuées en cyclage.

Les matériaux doivent donc maintenant être associés avec des matériaux d'électrodes négatives pour réaliser des supercondensateurs asymétriques afin d'envisager leur réelle application. Des tests de mise en forme de l'électrode sous forme de pastille pour augmenter la quantité de matériau actif et donc la quantité d'énergie pouvant être stockée sont aussi à entreprendre. Mais reste que le but était ici plutôt de réaliser une comparaison entre les matériaux et de pouvoir ouvrir des perspectives d'utilisation, l'optimisation pourra faire l'objet de futures investigations.

2. Applications comme matériau de biolélectrodes

La mise au point de matériaux biocompatibles permettant de produire de l'énergie et de faire

fonctionner des dispositifs *in vivo* en autonomie en puisant leur carburant à l'intérieur même de l'organisme a poussé les chercheurs à utiliser des biomolécules comme les enzymes, par exemple, pour mettre au point des biopiles. Même si plusieurs dispositifs de ce type ont déjà été implantés dans des animaux comme l'escargot ^[198] ou le rat ^[199], le développement afin d'arriver à un dispositif implantable chez l'homme semble encore long. L'un des principaux enjeux consiste dans l'immobilisation efficace des enzymes sans dénaturation et dans leur connexion électrique (transfert d'électrons substrat-enzyme-électrode).

Les phases HDL hybrides intercalées par des médiateurs redox sont de bons candidats potentiels pour immobiliser des enzymes grâce à leur morphologie plaquettaire 2D permettant des interactions favorables à l'adsorption des biomolécules. D'autre part, elles vont aussi jouer le rôle de relais d'électrons entre le site actif des enzymes et l'électrode grâce aux médiateurs redox intercalés entre les feuillets. Ainsi comme nous avons pu le voir dans le chapitre introductif, des matériaux HDL intercalés par des ferricyanures ou de l'ABTS ont déjà été employés pour réaliser des électrodes de biopiles glucose/O₂. Dans ces exemples, les HDL hôtes étaient ZnAl ^[108] ou ZnCr ^[110]. L'utilisation d'une matrice électroactive Co₂Al et de son composite avec Co₂Al@10%GO possédant tous deux une réponse électrochimique plus importante et plus stable que celle de la matrice ZnAl (voir paragraphe IV.1.6) semble donc être pertinente pour ce genre d'application en tant que matériau de bioélectrode de biopile enzymatique. La biopile ainsi envisagée par ces travaux est une biopile lactate/O₂ fonctionnant à pH neutre.

2.1 Biocathodes à O₂

2.1.1 Principe de fonctionnement d'une biocathode

La réaction étudiée à la biocathode est la réduction électro-enzymatique de l'oxygène. Deux enzymes commerciales permettent de réaliser cette réaction, leur site actif contenant du cuivre étant régénéré électrochimiquement par l'ABTS comme décrit sur la figure 97.

- La première est la bilirubine oxydase (BOx) extraite d'un champignon, le *Myrothecium Verrucaria*, qui a une activité 5,6 U/mg et un pH optimum de fonctionnement aux alentours de 7,5 ^[200, 201].
- La deuxième enzyme est une laccase (Lacc) également extraite d'un champignon, le *Trametes Versicolor*, qui possède, elle, une activité de 22,4 U/mg avec un pH de

fonctionnement optimum aux alentours de 4,5 – 5 ^[108, 119, 202].

L'une possède une activité assez faible mais avec un pH compatible avec l'utilisation de matériaux HDL et l'autre possède une activité plus élevée mais son pH optimum acide est moins compatible avec le domaine de stabilité des phases HDL. Les enzymes étant des espèces très sensibles, le pH, la température et le tampon employé doivent être contrôlés précisément pour obtenir des performances maximales pour l'électrode.

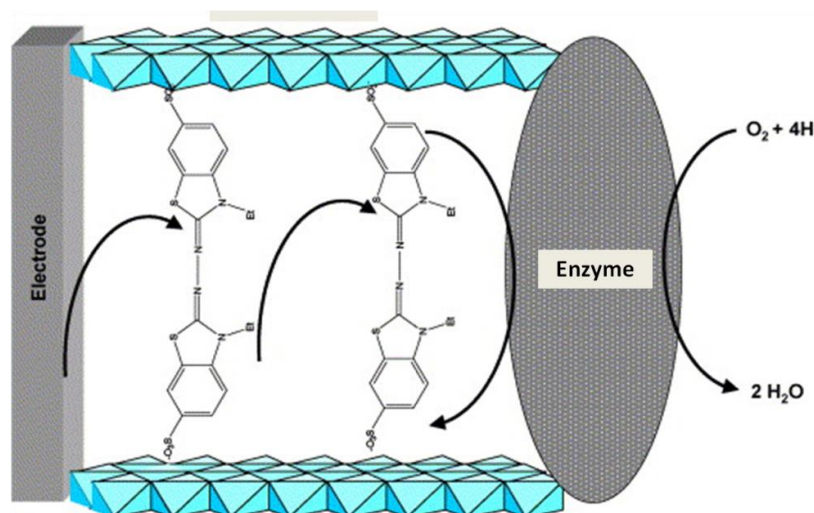


Figure 97: Schéma de fonctionnement de la biocathode à O₂.

Les bioélectrodes ont été préparées avec des électrodes de carbone vitreux en adaptant le protocole décrit dans les études précédentes avec la laccase ^[108, 119]. Les enzymes sont simplement adsorbées sur les plaquettes d'HDL. Afin d'améliorer la stabilité mécanique du dépôt, un biopolymère a été ajouté au mélange HDL/Enzyme. En effet, plusieurs publications récentes ont montré l'avantage d'immobiliser des enzymes dans des composites HDL/biopolymères dans l'élaboration de biocapteurs ^[203-205]. Enfin une réticulation chimique du dépôt avec de la vapeur de glutaraldéhyde pendant 5 min permet d'éviter le lessivage des enzymes au cours de l'utilisation en milieu tampon. Des temps de contact plus longs semblent entraîner une détérioration de l'enzyme et donc une baisse de son activité catalytique. Les détails expérimentaux pour la préparation des électrodes sont décrits dans la partie expérimentale.

2.1.2 Bilirubine oxydase

La mise au point de la composition des électrodes a été réalisée avec la bilirubine oxydase (BOx). Trois biopolymères ont été testés : le chitosan qui n'est pas chargé, l'alginate et le

carraghénane qui sont des polymères chargés possédant respectivement des fonctions carboxylate et sulfonate. Les électrodes ont été testées par CV en milieu tampon phosphate pH 7,4 saturé en atmosphère d'oxygène par bullage pendant 20 min. Une vague catalytique de réduction de l'oxygène est clairement observée à partir de 0,4 V/ECS. L'intensité du courant catalytique dépend de la composition de l'électrode, avec une nette amélioration dans le cas du carraghénane (Figure 98).

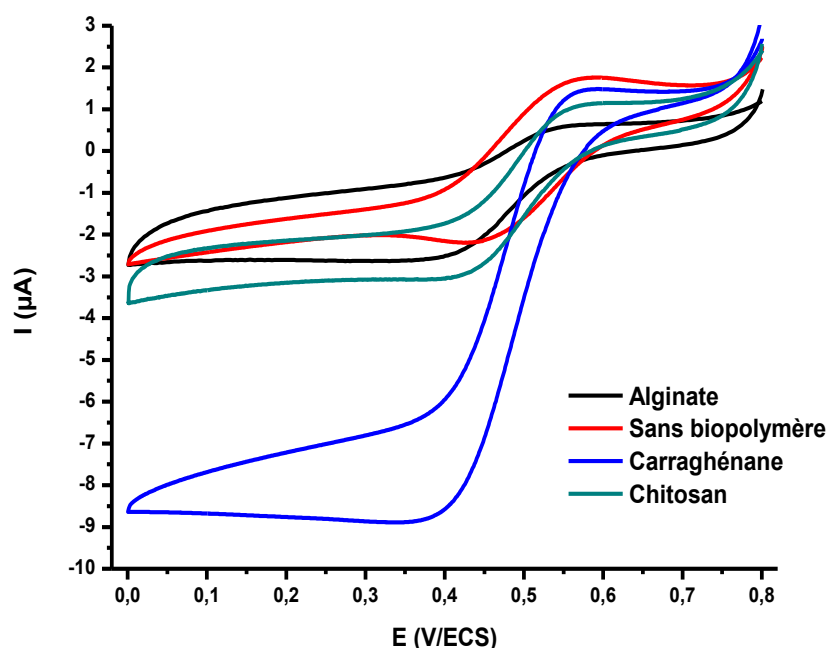


Figure 98: Voltammogrammes enregistrés avec des bioélectrodes $\text{Co}_2\text{Al-ABTS@10\%GOx/BOx/biopolymère}$: Influence de la nature du biopolymère (Tampon phosphate 0,1 M pH 7,4 , $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

Afin d'optimiser les performances de l'électrode, plusieurs rapports massiques HDL/BOx/carraghénane ont été testés dans les mêmes conditions comme illustré avec $\text{Co}_2\text{Al-ABTS@10\%GOx}$ (Figure 99). Les rapports massiques exprimés en μg 20/30/30, 20/30/20 et 20/20/20 semblent donner des réponses sensiblement identiques alors qu'une quantité élevée de carraghénane (rapport 20/40/60) a un effet de dilution de l'enzyme dans le composite qui n'est plus favorable au contact électrique enzyme/HDL.

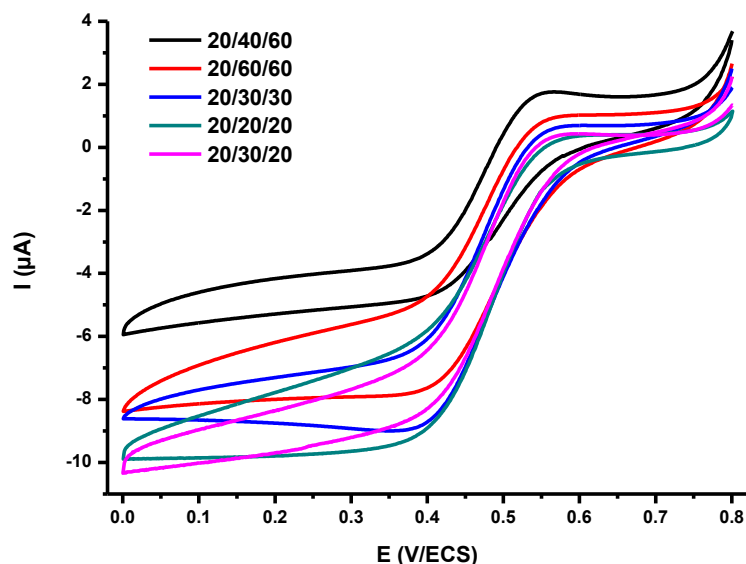


Figure 99: Voltammogrammes enregistrés avec des bioélectrodes $\text{Co}_2\text{Al-ABTS@10\%GOr/BOx/carraghénane}$: Influence de la composition HDL/BOx/Biopolymère (Tampon phosphate 0,1 M pH 7,4, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

L'effet catalytique de réduction de l'oxygène dépend bien de sa concentration dans le milieu comme illustré dans la Figure 100A et B. Sous argon, on observe la vague réversible d'oxydation de l'ABTS, sous air la vague catalytique de réduction de l'oxygène apparaît et sous atmosphère saturée en oxygène, le courant catalytique est multiplié par 8 environ. On remarque une légère augmentation du courant catalytique si on remplace le $\text{Co}_2\text{Al-ABTS}$ par le composite $\text{Co}_2\text{Al-ABTS@10\%GOr}$ dans la bioélectrode (Courant catalytique multiplié par 9). De plus, un blanc réalisé avec une électrode ne contenant pas d'enzyme ne montre pas de catalyse pour la réduction de l'oxygène.

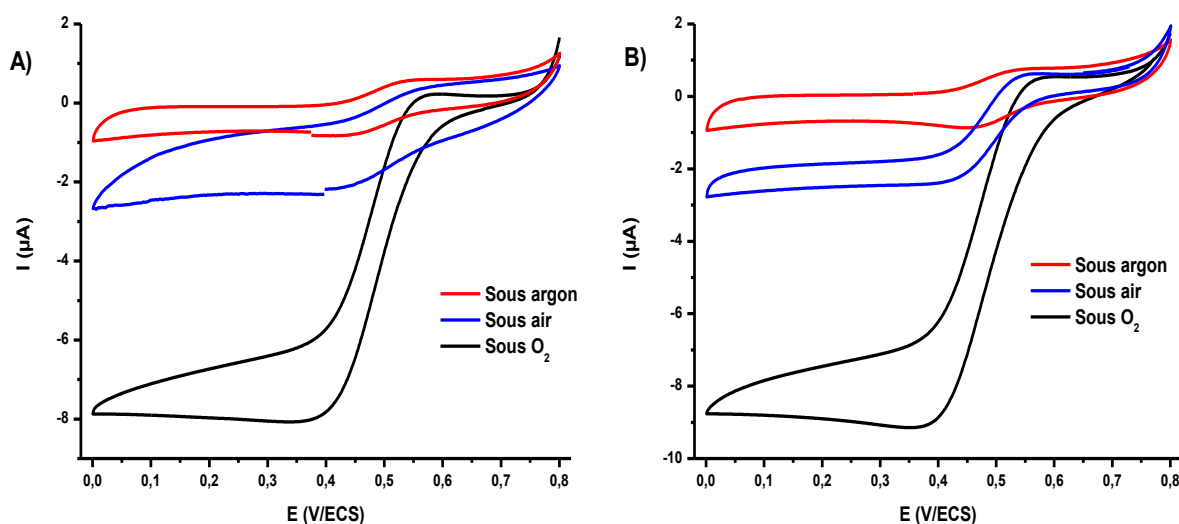


Figure 100: Voltammogrammes enregistrés avec des bioélectrodes HDL/BOx/carraghénane 20/30/30 : A) $\text{Co}_2\text{Al-ABTS}$ et B) $\text{Co}_2\text{Al-ABTS@10\%GOr}$ (Tampon phosphate 0,1 M pH 7,4, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

Le principal problème rencontré lors de cette étude est la stabilité de la réponse, en effet, celle-ci s'atténue assez fortement après quelques cycles. Une étude de la stabilité de la réponse a été conduite en chronoampérométrie sur électrode tournante 0,2 V/ECS (Figure 101A et B) sous atmosphère saturée en oxygène. Après 10 min, un courant catalytique résiduel de - 2 μ A est conservé quelle que soit la nature de l'HDL.

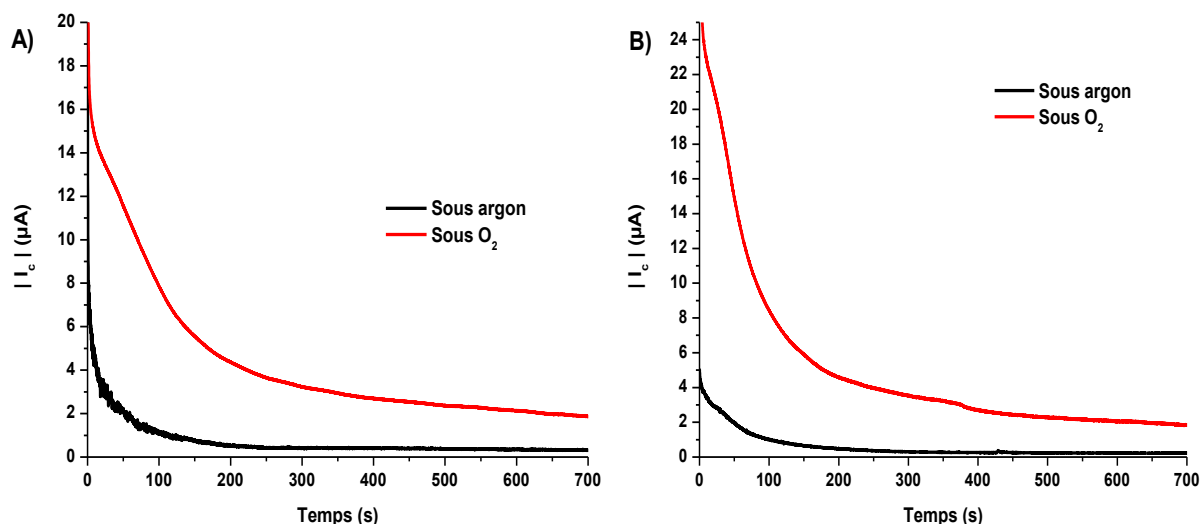


Figure 101: Evolution du courant de réduction d'O₂ enregistré en chrono-ampérométrie sur électrode tournante (500 rpm) aux bioélectrodes HDL/BOx/carraghénane 20/30/30 en présence et en l'absence d'O₂ dans le temps pour les phases A) Co₂Al-ABTS et B) Co₂Al-ABTS@10%GO.

2.1.3 Laccase

Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus avec des bioélectrodes contenant de la laccase (Figure 102A et B). Dans ce cas la composition optimale de l'électrode Lacc/HDL/carraghénane est 20/60/60. Les tests ont été réalisés dans le cas de la laccase en milieu acétate tamponné à pH = 5,5. Dans ce cas, la présence de GO_r semble améliorer un peu la réponse catalytique. Cependant, les courants obtenus dans ce cas-là sont inférieurs à ceux obtenus pour BOx (Tableau 30) à cause très certainement d'une détérioration du matériau HDL liée aux conditions de pH. Ces résultats peuvent être également comparés à ceux obtenus avec la laccase immobilisée dans des HDL non électroactifs, ZnAl-ABTS ou ZnCr-ABTS. Dans ces exemples, les courants catalytiques sont de l'ordre de - 2,5 μ A^[118].

Tableau 30: Courants catalytiques de réduction d'oxygène obtenus lors de l'utilisation de BOx et de Lacc (sous atmosphère saturée).

	Co ₂ Al-ABTS		Co ₂ Al-ABTS@10%GO _r		Zn ₂ Al-ABTS	
	Lacc	BOx	Lacc	BOx	Lacc	BOx
I _c (μ A)	-3,3	-8,1	-4,2	-9,5	-2,1	-4,6

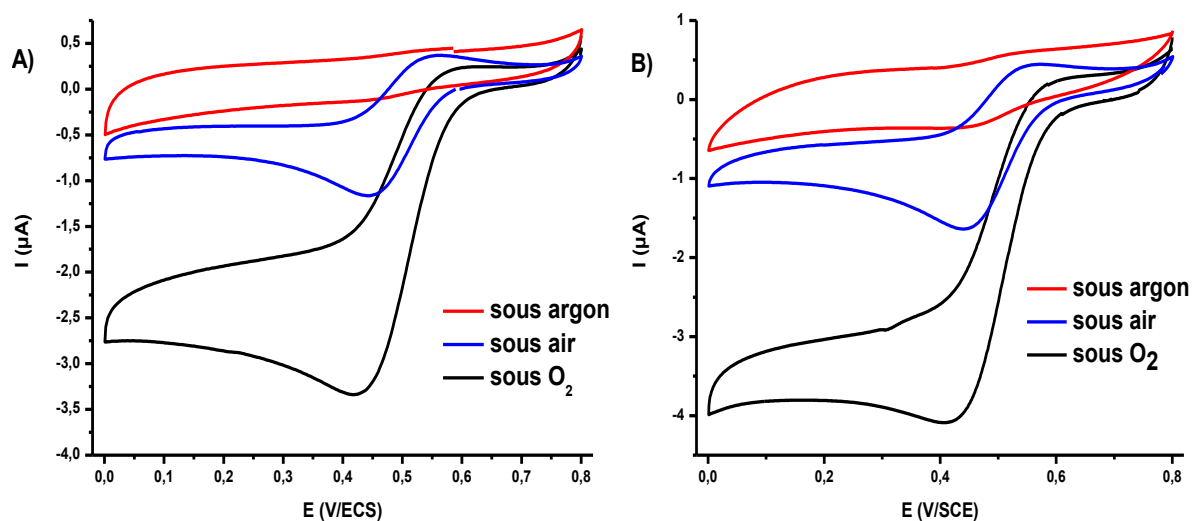


Figure 102: Voltammogrammes enregistrés avec des bioélectrodes HDL/Lacc/carraghénane 20/60/60 en présence et absence d'O₂ pour A) Co₂Al-ABTS et B) Co₂Al-ABTS@10%GOr (0,1 M Tampon acétate pH 5,5, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

2.2 Bioanode

2.2.1 Principe de fonctionnement de la bioanode

Le fonctionnement de la bioanode est basé sur l'oxydation enzymatique du L-lactate en pyruvate à l'aide de la L-lactate déshydrogénase. Cette enzyme est une enzyme Nicotinamide Adenine Dinucleotide (NAD⁺/NADH) dépendante comme illustré sur la figure 103. L'oxydation du lactate par l'enzyme entraîne la réaction de réduction du NAD⁺ en NADH. La régénération du co-facteur NADH se fait à l'électrode par l'intermédiaire éventuel de l'ABTS. En effet, l'oxydation directe du NADH à l'électrode entraîne généralement des réactions parasites qui perturbent le système électro-enzymatique ^[206, 207].

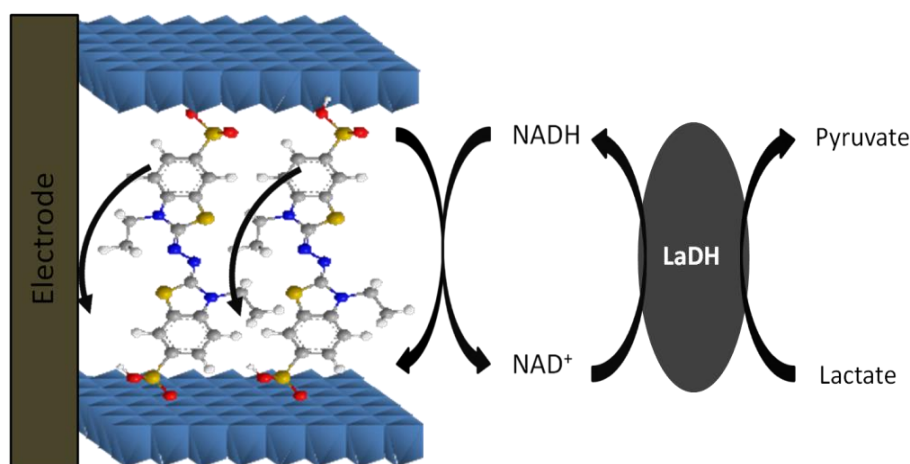


Figure 103: Schéma du principe de fonctionnement de la bioanode à lactate.

2.2.2 Elaboration d'un capteur à NADH

La première étape dans l'élaboration de cette bioélectrode est donc d'étudier la possibilité d'oxyder le NADH en utilisant l'ABTS en tant que médiateur redox comme illustré dans la figure 104. Pour cela, la réponse du matériau hybride et celle de son composite en présence de différentes quantités de NADH ont été étudiées et comparées à celles de phases HDL Co₂Al-NO₃, Co₂Al-NO₃@GOr et de GOr seul. En effet, ces derniers matériaux pourraient aussi faciliter l'oxydation du NADH.

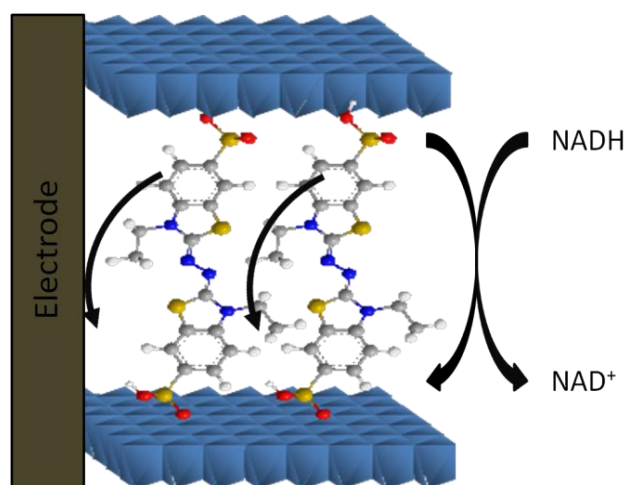


Figure 104: Schéma du principe de fonctionnement du capteur à NADH élaboré à partir de phases HDL-ABTS.

La figure 13A montre l'évolution des voltammogrammes obtenus avec une électrode modifiée par Co₂Al-ABTS en fonction de concentrations croissantes de NADH dans une solution de tampon phosphate pH 7,0.

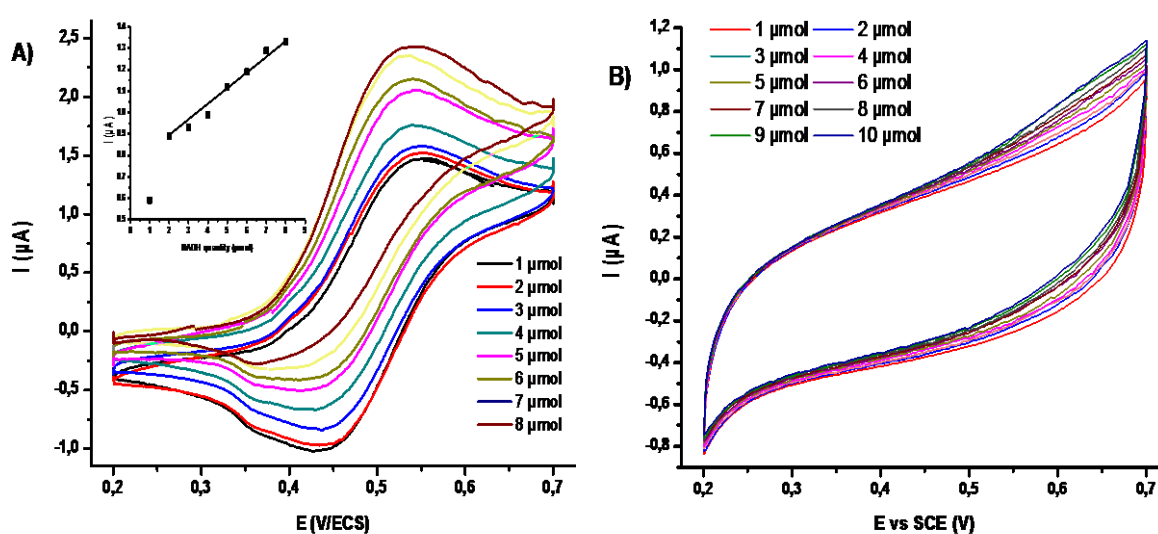


Figure 105: Voltammogrammes de A) Co₂Al-ABTS et B) Co₂Al-NO₃ en présence de différentes quantités de NADH en milieu tampon phosphate pH 7,0, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

L'intensité du pic d'oxydation de l'ABTS augmente et simultanément son pic de réduction diminue en fonction de la concentration en NADH. L'ABTS permet bien l'oxydation catalytique du NADH. Une droite d'étalonnage peut être tracée à partir des intensités de pics d'oxydation en fonction de la concentration de NADH. A titre de comparaison, la réponse en CV d'une électrode modifiée avec $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ est montrée sur la figure 105B.

Des analyses en chrono-ampérométrie sur électrode tournante au potentiel de la vague d'oxydation (0,6 V/ECS) ont été réalisées avec les différents types de matériaux (Figure 106A) et des droites d'étalonnage ont pu être tracées à partir de ces données (Figure 106B). La reproductibilité a été testée à chaque fois avec trois électrodes différentes et la sensibilité des capteurs, exprimée en $\text{mA}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, est calculée à partir de la pente des droites d'étalonnage. La limite de détection est obtenue en déterminant la concentration en NADH permettant d'avoir un courant égal à trois fois celui de la ligne de base. Les différents paramètres analytiques pour la détermination du NADH pour les différents types d'électrodes sont repris dans le Tableau 31.

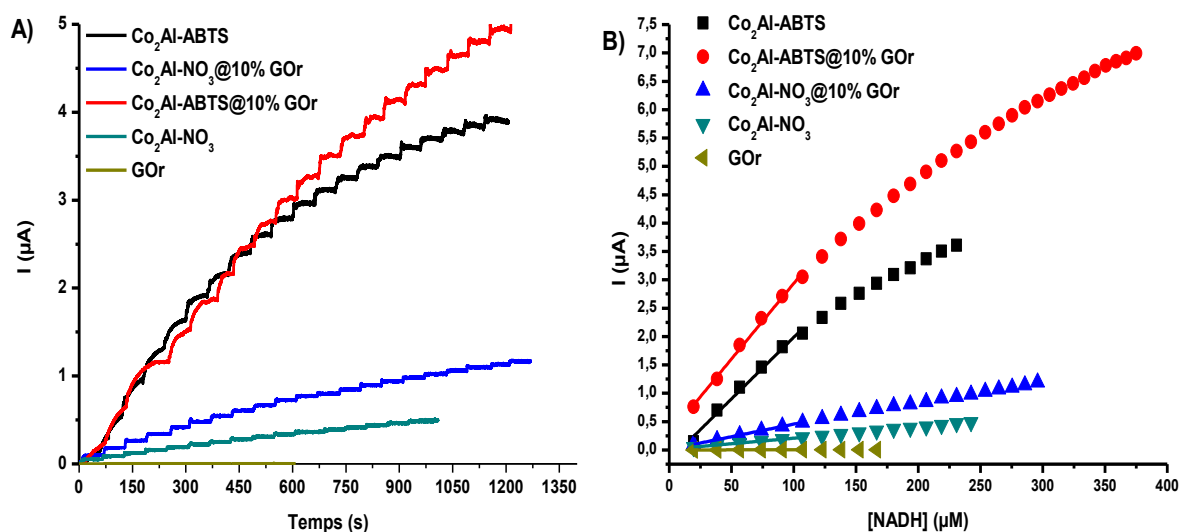


Figure 106: Evolution du courant d'oxydation en fonction A) du temps et B) de la concentration en NADH des phases HDL à 0,6 V/ECS.

Il apparaît clairement que la réponse est beaucoup plus importante pour $\text{Co}_2\text{Al-ABTS}$ que pour les autres matériaux sans médiateur redox confirmant le rôle de l'ABTS dans l'oxydation du NADH et que l'association avec du GOr exalte encore plus cette réponse électro-catalytique.

Tableau 31: Paramètres analytiques pour la détermination du NADH calculés à partir des analyses de chrono-ampérométrie à 0,6 V/ECS pour différents types d'électrodes.

Phase	Sensibilité (mA.mol ⁻¹ .cm ⁻²)	R ²	Nombre points	Sensibilité moyenne	Ecart type	RSD %	Domaine de linéarité (μM)	Limite de détection (μM)
Co ₂ Al-NO ₃	9,9	0,9994	7					
	10,5	0,9944	7	10,2	0,557	5,5	10-125	1 μM
	10,1	0,9950	7					
Co ₂ Al- NO ₃ @10%GO _r	22,6	0,9991	7					
	24,3	0,9978	7	22,8	1,41	2,0	10-125	0,5 μM
	21,5	0,9926	7					
Co ₂ Al-ABTS	110,7	0,9992	7					
	107,5	0,9984	7	106,8	4,24	9,0	10-125	1 μM
	102,3	0,9972	7					
Co ₂ Al-ABTS @10%GO _r	135,7	0,9975	7					
	132,3	0,9962	7	132,7	2,82	8,0	10-125	0,5 μM
	130,1	0,9987	7					
GO	0,1	0,9975	7	0,1			10-125	0,5 μM

Les paramètres obtenus pour ces électrodes sont comparables en termes de domaine de linéarité et de limite de détection avec d'autres matériaux qui ont déjà été proposés pour de telles applications et qui sont rassemblés dans la revue de Radoi et Compagnone ^[207]. Même si des valeurs de sensibilité allant jusqu'à 500 mA.mol⁻¹.cm⁻² ont été calculées avec des feuillets de carbone ordonnés ^[208], la sensibilité des capteurs constitués des phases HDL-ABTS est largement supérieure à la plupart des valeurs, aux alentours de 10 mA.mol⁻¹.cm⁻², rapportées pour des matériaux comme des nanotubes de carbone ^[209] ou encore des bleus de prusse ^[210].

2.2.3 Bioanode à Lactate Deshydrogénase

Enfin une bioanode a été préparée en utilisant l'enzyme L-lactate déshydrogénase (LaDH) extraite de muscle de lapin ayant une activité de 685 U/mg avec un pH optimum de fonctionnement de 7,5. Malheureusement, les premiers résultats obtenus avec les électrodes Co₂Al-ABTS@GO_r/LaDH/carraghénane n'ont pas montré de catalyse significative pour l'oxydation du lactate à l'électrode. Le développement de cette bioanode va donc nécessiter

une étude plus approfondie pour sa mise au point : rapport massiques entre les trois constituants, milieu d'analyse, etc..., et restera donc comme une perspective ouverte par ces travaux de thèse.

3. Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer quelles pouvaient être les potentialités d'application des phases HDL électroactives contenant du cobalt dans les feuillets. Ainsi, nous avons montré des propriétés capacitatives importantes de certaines phases contenant des cations cobalt associés à différents métaux trivalents (Al, Fe et Co) laissant entrevoir des applications pour le stockage électrochimique par des processus pseudo-faradiques. Les phases HDL monométalliques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ ont été étudiées pour la première fois en tant que matériau d'électrode de supercondensateur. Les capacitances obtenues dans le cas des composés synthétisés sous air et sous O_2 pendant 2 h sont, à notre connaissance, les valeurs les plus élevées jamais reportées pour des HDL sans additifs électroniques.

D'autre part, il a été mis en évidence également que les propriétés d'intercalation des HDL vis-à-vis de médiateurs redox et de matrice hôte pour des enzymes en font des candidats intéressants pour élaborer des capteurs à NADH ou des biocathodes à O_2 . En particulier, la bilirubine oxydase a été immobilisée pour la première fois dans des HDL et nous avons mis en évidence le rôle clé de l'ABTS associé au cobalt dans les feuillets HDL dans la régénération des sites actifs des enzymes (BOx ou Lacc) ou encore dans l'oxydation du NADH. D'autre part, le rôle positif du GOr vis-à-vis des propriétés électrochimiques des phases $\text{Co}_2\text{Al-ABTS}$ a été confirmé pour ces différentes applications.

Cependant, la stabilité des électrodes et leurs performances doivent être encore améliorées que ce soit par des mises en forme différentes (électrodes massives en pastille), en jouant sur la nature des électrolytes, la morphologie des matériaux ou en utilisant d'autres percolants électroniques. Les performances entrevues suggèrent cependant que le développement de ces matériaux pour parvenir à des applications réelles et optimisées peut être envisagé.

Conclusion générale

Pour conclure, ce travail nous aura permis de mettre en œuvre et de tester différentes voies pour améliorer les propriétés électrochimiques de matériaux HDL en se focalisant sur un élément principal : le Cobalt. Les diverses approches envisagées ont été menées de la synthèse des matériaux jusqu'aux applications potentielles en passant par toutes les étapes de caractérisations que ce soit physico-chimiques ou électrochimiques des matériaux.

Dans cette démarche nous avons tout d'abord fait le bilan bibliographique de toutes les approches qui avaient été préalablement employées pour améliorer les propriétés électrochimiques des HDL afin de pouvoir les approfondir. Pour ce faire, nous avons synthétisé, par la méthode de coprécipitation, plusieurs composés HDL contenant des cations cobalt associés à des cations nickel et/ou à divers ions trivalents (Al, Co et Fe) ou anions (NO_3^- , CO_3^{2-} et ABTS^{2-}). La synthèse d'un hybride CoAl-ABTS a ainsi été réalisée pour la première fois. L'ajout de percolants électriques de type feuillets de graphène oxydés puis réduits (GOR) dans le système a aussi été envisagé. La synthèse par oxydation topochimique nous a permis de parvenir à des phases HDL monométalliques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ avec des taux de Co^{III} variables liés aux conditions de synthèse.

De nombreuses techniques d'analyse ont été utilisées afin de caractériser autant que faire se peut les matériaux obtenus que ce soit en termes de composition chimique (ICP-AES, ATG, titration iodométrique), de morphologie (MEB et MET) de structure (DRX, FTIR) et d'ordre à l'échelle locale (XAS, XPS, PDF). Toutes ces techniques nous ont permis de bien connaître les caractéristiques de nos matériaux avant de commencer les caractérisations électrochimiques. Nous avons ainsi pu constater la formation d'une solution solide pour des taux de cobalt élevés ($x > 0,4$) dans le cas du système $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ avec des tailles de plaquettes de l'ordre de 100 à 200 nm variant également selon la composition chimique de l'HDL. Nous avons aussi pu confirmer la formation des composés monométalliques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ avec des rapports $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ variant de 5 à 12, inhabituels pour des phases HDL, et étudier l'évolution de ces composés lors du traitement électrochimique.

Les propriétés électrochimiques, à travers les techniques de CV et d'EIS, ont démontré les différents effets induits en milieu basique par la présence des cations de métaux de transition

3d Ni, Co et Fe, par leur environnement, leur répartition et leur quantité. Nous avons alors pu mettre en évidence que les facteurs extérieurs que sont l'apport du GOr et les effets de pH et d'électrolyte sont limités dans le cas des phases contenant du cobalt mais importants dans le cas des phases au nickel, permettant d'augmenter fortement leur réponse. La stabilité structurale des composés HDL lors du traitement électrochimique a pu être mise en évidence en couplant les techniques de CV et DRX et en utilisant le rayonnement synchrotron. A pH neutre, l'étude de la phase hybride CoAl-ABTS a démontré que la réponse du médiateur redox est augmentée en présence de cations Co dans les feuillets et/ou de feuillets de GOr favorisant le transfert des électrons.

Les propriétés capacitatives intéressantes qui sont apparues pour les phases au Co ont été quantifiées par la technique de cyclage galvanostatique qui nous a permis de proposer leur application en tant que matériau d'électrode positive de supercondensateur, surtout dans le cas de la phase monométallique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$. D'autres applications mettant en jeu des médiateurs redox intercalés dans les HDL ont aussi été envisagées. L'immobilisation d'enzymes comme la laccase ou la bilirubine oxydase sur la phase hybride CoAl-ABTS et l'introduction dans le système de particules de GOr a permis la bioélectrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène à l'électrode. Des tests préliminaires d'immobilisation de lactate déshydrogénase sur cette phase ont été menés dans la perspective de développer une électrode permettant la réduction de celui-ci en pyruvate. Ces deux électrodes pourraient ainsi être employées comme bioanode et biocathode, respectivement, d'une biopile lactate/ O_2 .

Ce travail a donc exploré les différentes voies de synthèse d'HDL électroactifs en essayant de les associer et de mieux comprendre quels sont les paramètres de composition, de structure et de morphologie qui vont contrôler la réponse électrochimique permettant de déboucher sur des applications potentielles dans le domaine de l'énergie. Cependant, des problèmes de stabilité des électrodes ont été rencontrés dus à une mise en forme en films minces. En effet, même si ces films présentent l'avantage de permettre d'étudier le matériau HDL seul directement sur l'électrode pour des caractérisations comme le MEB, la DRX ou les analyses électrochimiques, des problèmes d'adhésion et de contact électrique peuvent être rencontrés. Il est donc nécessaire, pour développer ces applications, d'étudier d'autres mises en forme en tant que pastille par exemple afin d'augmenter la stabilité et donc la durée de vie et les performances du matériau comme électrode.

L'association du Co^{II} avec d'autres cations divalents ou trivalents comme le manganèse au sein des feuillets HDL ainsi que l'association de ces phases électroactives avec des percolants électroniques de type oxyde de métaux ou CNT restent encore à étudier. D'autres applications pour les matériaux obtenus ont également pu être entrevues. Par exemple, les phases HDL contenant du fer semblent présenter des propriétés électrocatalytiques intéressantes qui n'ont été que peu exploitées jusqu'à ce jour, constituant donc une autre perspective ouverte par ces travaux.

Partie expérimentale

Synthèses :

Coprécipitation :

Tous les composés synthétisés par la méthode de coprécipitation ont été obtenus en utilisant les mêmes paramètres expérimentaux. Typiquement, 25 ml de solution de sels de nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) (Sigma-Aldrich) sont préparés avec une concentration cationique totale de 0,1 M et des rapports entre les différents cations ajustés pour chaque synthèse. La solution de sels de nitrate est alors ajoutée dans un réacteur avec un flux constant de 0,275 ml/minutes contrôlé à l'aide du logiciel Labworksoft et d'une pompe péristaltique. Au cours de cette addition, le pH est maintenu constant à une valeur de 9,5 par addition simultanée d'une solution de NaOH 0,2 M contrôlée par le logiciel et une deuxième pompe péristaltique. La réaction est effectuée sous atmosphère de N_2 pour éviter la contamination par les anions carbonate. La durée de l'addition de la solution de sels de nitrate est de 3 h. Immédiatement après, les suspensions sont centrifugées à 4500 trs/min sans aucun temps de mûrissement supplémentaire pour réduire la croissance cristalline et obtenir de petites plaquettes. Les fractions solides récupérées par centrifugation sont lavées trois fois avec l'eau désionisée et séchées en étuve à 30°C durant toute la nuit.

Dans le cas des phases HDL-ABTS, un excès molaire de 1,5 en anion ABTS^{2-} (sel de diammonium, Sigma-Aldrich) par rapport à la quantité de cation trivalent Al a été solubilisé dans le réacteur avant le début de l'addition afin d'obtenir la phase hybride.

Mélanges physiques :

Les mélanges physiques de poudres HDL qui ont été préparés pour comparer leurs propriétés électrochimiques avec celles des phases coprécipitées ont été obtenus par broyage de petites quantités de $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ et $\text{Ni}_2\text{Al-NO}_3$ dans un mortier. La quantité des deux HDL introduits est calculée pour obtenir les mêmes rapports cationiques que dans le cas des HDL coprécipités.

Composites :

La poudre de graphite est d'abord oxydée en utilisant la méthode de Hummers modifiée décrite par Marcano et al.^[143]. Un mélange 9:1 de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (Acros Organics) concentrés (360:40 ml) est versé sur un mélange de graphite (3 g) (Poudre, Sigma-Aldrich) et de KMnO_4

(18 g) (Acros Organics). Le mélange réactionnel est chauffé à 50 °C et agité ensuite pendant 12 h. Le milieu est refroidi à température ambiante dans un bain de glace avec addition de 3 ml de H₂O₂ (30 %, Sigma Aldrich). Le produit est récupéré par centrifugation à 4500 trs/min pendant 5 min, lavé ensuite successivement avec 100 ml d'eau, 100 ml d'HCl (30 %, Acros Organics) et 100 ml d'éthanol absolu (Acros Organics) et séché finalement à température ambiante. Au final, 6 g de solide sont récupérés et exfoliés par traitement thermal à 120°C pendant 2 h pour obtenir l'oxyde de graphène (GO).

Les composites HDL@GO_r contenant divers pourcentages massiques de GO sont ensuite synthétisés par la méthode coprecipitation décrite ci-dessus. Le GO est mis en suspension préalablement à l'addition de la solution de sels de nitrate. La réduction de GO en GO_r se produit au contact de NaOH dans le milieu réactionnel. Par exemple, 55 mg de GO sont ajoutés dans 100 ml d'eau pour obtenir un composite à 10 % de GO_r en faisant l'hypothèse d'un rendement de 100 % pour la synthèse de 500 mg de HDL. Immédiatement après l'addition des solutions de sels (addition de 3 h à un pH de 9,5), le solide est récupéré par centrifugation, lavé trois fois avec l'eau désionisée et séché à 30°C.

Oxydation sous air/O₂:

Les échantillons Co^{II}Co^{III} ont été synthétisés par oxydation sous atmosphère d'air ou d'oxygène. Typiquement, 25 ml d'une solution de Co(NO₃)₂·6 H₂O sont rapidement ajouté à 200 ml d'une solution de NH₄OH 0,5 M (28-30 % massique dans l'eau, Acros Organics) dans un ballon tricol. Le milieu est mis sous agitation et sous bullage d'air ou d'O₂ pur juste après la fin de cette addition. La température de réaction est maintenue à 40°C dans un bain d'huile pendant le temps de bullage (0,5 → 60h). Le solide formé est finalement récupéré par centrifugation à 4500 trs/min pendant 5 min, lavé trois fois avec de l'eau désionisée et séché dans une étuve durant toute la nuit à 30°C.

Caractérisations physico-chimiques :

Titration iodométrique/ATG:

Le taux d'oxydation de Co^{II} en Co^{III} est évalué par couplage de la technique d'ATG avec la mesure par titration iodométrique de la quantité de Co^{III} comme déjà rapporté par Xu et Zeng

[149, 211]. Dans cette méthode, le contenu total en Co (Co_{tot}) est déterminé en utilisant l'analyse TG en considérant que seul Co_3O_4 est obtenu au-dessus de 600°C , ce qui est confirmé par l'analyse DRX du produit résiduel. Les analyses ATG ont été effectuées sur un Setaram 92-16.16 sous flux d'air dans une gamme de températures de 25 à 1100°C et avec une rampe linéaire de température de 5°C par min. La titration iodométrique de Co^{III} est réalisée avec 20 mg de phase HDL dissouts dans une solution acidifiée de KI 0,1 M. La concentration d' I_2 formé par la réaction redox des ions I^- avec les ions Co^{III} est déterminée par spectroscopie UV à 352 cm^{-1} ($\epsilon = 12000\text{ cm}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{mol}$). L'analyse a été exécutée sur un Nicolet Evolution 500 de Thermo Scientific entre 200 et 500 cm^{-1} .

Analyse ICP-AES :

Les compositions élémentaires des HDL contenant plusieurs cations ont été déterminées par Spectrométrie d'Émission Atomique (ICP-AES) avec un spectromètre PERKIN-ELMER Optimum 3000XL. Les échantillons HDL sont solubilisés en utilisant de l'acide nitrique concentré et les solutions sont diluées pour être dans la gamme d'analyse 0-100 ppm pour chaque cation. Des solutions étalons contenant tous les cations à doser sont préparées en utilisant les sels de nitrate de Co, Al, Fe et Ni. Les valeurs obtenues sont les valeurs moyennes de trois analyses successives.

Analyse XPS :

Les mesures XPS ont été exécuté sur un spectromètre Thermo K-alpha avec un analyseur hémisphérique et une radiation microfocalisée/monochromatisée ($\text{K}\alpha$ (Al), $1486,6\text{ eV}$) opérant à 72 W sous une pression résiduelle de 10^{-9} mbar . La charge de l'échantillon sous irradiation est contrôlée par flux d'électrons à basse énergie et d'ions Ar^+ afin d'obtenir la raie de référence C (1s) à $285,0\text{ eV}$. Les spectres ont été mathématiquement modélisés avec Casa XPS, logiciel utilisant l'algorithme des moindres carrés et une ligne de base non-linéaire. Les pics expérimentaux ont été simulés par une combinaison de distributions Gaussiennes (70%) et Lorentziennes (30%).

Analyse par Microscopie Electronique :

Les analyses MEB ont été effectuées en utilisant un Zeiss Supra 55 VP en mode électrons secondaires avec une tension d'accélération de 3 kV, une distance de travail de 5 mm et des

agrandissements de 500; 5000 et 50000. Les clichés de MET ont été pris sur un microscope Philips CM20 opérant à 200 kV; les poudres HDL ont mises en suspension dans de l'éthanol durant une nuit et une goutte de la suspension a été déposée sur une grille de cuivre (400 mesh) couverte de carbone et mis à sécher à température ambiante.

Analyse IRTF:

Les spectres infrarouges ont été enregistrés en mode transmission utilisant la technique de pastille de KBr avec un spectromètre Nicolet 5700 de Thermo Scientific sur le domaine de nombres d'ondes de 400 à 4000 cm^{-1} avec un nombre de balayages de 128 et une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons ont été dilués dans du KBr (Sigma-Aldrich) à environ 20 % en masse.

Analyse par Diffraction des Rayons X sur poudre:

Les mesures de DRX sur poudres ont été réalisées en utilisant un diffractomètre Siemens D501 en géométrie Bragg-Brentano avec la radiation $\text{K}\alpha_{1/2}$ (Cu) (1,5418 Å). Les données ont été rassemblées entre 4,0 et 70,0 $2\theta(^{\circ})$, avec un pas de 0,08 $2\theta(^{\circ})$ et un temps de comptage de 3 s/pas. Les paramètres de maille ont été déterminés par affinement du profil de raies en utilisant les programmes de la suite FULLPROF et en considérant le groupe d'espace R-3m (cf Annexes).

Les informations d'évolution structurale lors du couplage DRX/CV ainsi que les données de PDF ont été extraites d'analyses de DRX sur poudre haute résolution collectées sur la ligne de lumière CRISTAL du synchrotron Soleil (France). Un rayonnement monochromatique de longueur d'ondes 0,4388 Å ($Q_{\text{max}} \approx 22 \text{ Å}^{-1}$) a été extrait du rayonnement blanc en utilisant un cristal double de Si (111) comme monochromateur. Pour les analyses PDF, chaque échantillon a été introduit dans un capillaire en verre de 0,7 mm de diamètre, qui a été monté sur un diffractomètre deux cercles équipé d'un multi-analyseur à 21 cristaux. Tout d'abord, le profil de diffraction a été corrigé par un blanc qui a été déterminé en utilisant l'analyse d'un capillaire de verre vide et en prenant en compte l'effet de diffusion Compton, l'absorption et la polarisation. Toutes ces corrections ont été faites en utilisant le programme PDFgetX2^[212]. Des PDF simulées ont été comparées aux PDF expérimentales en utilisant *les données structurales* issues de l'*inorganic crystal structure database ICSD* et le logiciel PDFFIT^[213]. Dans le cas du couplage DRX/CV, les analyses ont été réalisées en incidence rasante avec un

angle Ω entre le faisceau synchrotron et le plan de l'échantillon variant entre 0,25 et 1,5 ° selon les analyses et en utilisant un détecteur « image plate » MAR 345. Le temps entre deux enregistrements successifs est de 2 min.

Analyse XAS :

Les spectres de XAS au seuil K du Co ont été enregistrés sur la ligne de lumière SUPERXAS de l'Institut Paul Scherrer (PSI) (Suisse) en mode transmission et à température ambiante. Le rayonnement monochromatique a été obtenu à l'aide d'un cristal double de Si (111). L'intensité du rayonnement a été réduite de 30-40 % pour minimiser les harmoniques d'ordre élevé. Le XANES et les spectres EXAFS ont été traités utilisant le logiciel Athéna^[214]. Pour le XANES, un spectre de référence a été enregistré sur une feuille de Co métallique simultanément avec les spectres des composés pour une bonne calibration en énergie. Pour l'analyse, une ligne de base linéaire a été utilisée pour la région de pré seuil et soustraite des spectres qui ont été également normalisés. Les données ont été calibrées en énergie en plaçant le maximum de la première dérivée de la feuille de Co métallique à 7 708,9 eV.

Pour l'analyse EXAFS, la ligne de base du pré seuil a été soustraite en utilisant une fonction linéaire. La ligne de base de post-seuil a été déterminée grâce à l'utilisation de l'algorithme Autobk avec un rayon de coupure $R_{\text{bkg}} = 1$ et un poids de $k = 3$ pour isoler les oscillations EXAFS $\chi(k)$. Le signal EXAFS extrait $\chi(k)$ a été pondéré en k^3 pour faire ressortir les oscillations de haute énergie et a ensuite subi une transformée de Fourier sur une gamme de k allant de 2,5 à 13 Å⁻¹ avec utilisation d'une fenêtre de Hanning (ΔK) de 1,0 Å⁻¹, obtenant ainsi l'amplitude des battements des spectres EXAFS dans l'espace R . L'affinement des distances et des facteurs de Debye-Waller a été réalisé avec l'interface Artemis de IFEFFIT utilisant un affinement par la méthode des moindres carrés^[215]. Le paramètre de réduction d'amplitude S_0^2 qui prend en compte des effets multi-électroniques et le déplacement en énergie E_0 ont été préalablement déterminés en utilisant des références cristallines appropriées, CoO, β -Co(OH)₂, Co₂Al-CO₃ et Co₃O₄, qui cristallise dans les groupes d'espace - 3m (225), P-3m (164), R-3m (166) et Fd-3m (227), respectivement. La fiabilité de l'affinement a été évaluée par un facteur résiduel qui a été minimisé.

Caractérisations électrochimiques :

Dépôt films minces HDL:

Des films minces de composés HDL ont été utilisés pour l'analyse électrochimique. Typiquement 10 μ L d'une suspension d'HDL 2 mg/ml dans de l'eau désionisée, agitée toute une nuit, ont été déposés sur des électrodes de platine puis séchés à température ambiante. La surface de ces électrodes est de 0,07 cm². Avant le dépôt, la surface de l'électrode est polie avec de la pâte de diamant de granulométrie 1 μ m et lavée à l'acétone puis polie ensuite avec une pâte d'alumine Al₂O₃ 0,05 μ m avant d'être finalement rincée à l'eau et à l'éthanol.

Dans le cas des dépôts de films contenant des enzymes, les dépôts ont été réalisés sur des électrodes de carbone vitreux de surface 0,196 cm². Les solutions d'enzymes (LaDH, Lacc et BOx) à 1 mg/mL ont été agitées sur vortex durant 1 min avant dépôt puis placées au congélateur pour la préservation de l'enzyme. Les suspensions d'HDL hybride Co₂Al-ABTS ou composite Co₂Al-ABTS@10% GOr et de biopolymère (Alginate, chitosan, carraghénane (Sigma-Aldrich)) à 2 mg/mL ont été agitées durant une nuit. Les volumes déposés de ces suspensions ont été adaptés dans chaque cas afin d'obtenir le rapport HDL/enzyme/biopolymère souhaité mais en conservant toujours une masse de 20 μ g d'HDL sur l'électrode. Les bioélectrodes ont finalement séché pendant 3h à température ambiante avant de débiter les analyses de même qu'une réticulation de 5 min dans des vapeurs de glutaraldéhyde.

Analyses électrochimiques (CV, EIS, GCPL, chronoampérométrie):

Les analyses électrochimiques ont été réalisées en utilisant un potentiostat Biologic Science Instrument SP-150. Les expériences ont été faites dans un électrolyte de concentration 0,1 M (KOH, NaOH, LiOH ou tampon phosphate ou acétate) en utilisant une cellule à trois électrodes, comprenant une Electrode au Calomel Saturée (ECS) comme électrode de référence, un fil de platine comme contre électrode et les électrodes de Pt ou de C vitreux recouvertes des films minces HDL comme électrode de travail.

Les analyses de CV ont été enregistrées sur des fenêtres de potentiels comprises entre -0,2 et 0,8 V/ECS adaptées à la réponse de chaque composé et avec des vitesses de balayage de 5 à

400 mV.s⁻¹.

Les analyses de perméabilité des films minces ont été réalisées en employant une électrode tournante de carbone vitreux (0,196 cm²) avec des vitesses de rotation allant de 100 à 1500 rpm par pas de 100. A chaque pas, la réponse d'oxydation d'une solution d'hydroquinone 1 mM dans du tampon phosphate à pH = 7,0 a été enregistrée à l'aide de la technique de voltammétrie linéaire sur une fenêtre de 0 à 1 V/ECS à une vitesse de 10 mV.s⁻¹.

Les analyses EIS ont été enregistrées en cage de Faraday sur une gamme de fréquence de 25 mHz à 100 kHz et avec une amplitude de signal de 5 mV. Les tracés de Nyquist obtenus ont été modélisés à l'aide de circuits équivalents et du logiciel Zview (cf Annexes).

Les courbes de GCPL ont été enregistrées sur une fenêtre potentielle de 0 à 0,45 V/ECS pour les expériences de charge et de 0,45 à 0 V/ECS pour les expériences de décharge. Les densités de courant employées sont 0,5 ; 1,0 ; 2,0 ; 5,0 ; 10,0 ; 20,0 et 50,0 A.g⁻¹. Le courant a donc été ajusté pour une quantité de 20 µg de dépôt d'HDL actif sur l'électrode de Pt.

Les électrolyses à potentiel constant réalisées à l'aide de la technique de chronoampérométrie ont été effectuées pour oxyder et réduire les sites Co^{II} dans le Co^{II}Co^{III}-CO₃. Pour ceci, 200 mg de poudre ont été mis en suspension dans une solution de KOH 0,1 M et oxydés pendant 8 h à un potentiel de 0,45 V/ECS ou traités par oxydation à 0,45 V/ECS puis réduits pendant 8 h à 0,0 V/ECS pour le deuxième échantillon. Le solide résiduel a été finalement récupéré par centrifugation et séché pour analyses PDF, XPS et DRX.

Tests d'activité enzymatique :

Laccase et Bilirubine Oxydase :

L'activité des deux enzymes utilisées pour catalyser la réaction de réduction de l'oxygène a été déterminée en suivant par spectroscopie UV à 420 nm l'oxydation de l'ABTS par l'enzyme ($\epsilon = 36000 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol}$). Pour cela une solution d'ABTS 5 mM et une solution d'enzyme à 1 mg.mL⁻¹ sont employées. Une dilution au préalable de cette solution d'enzyme par un facteur 200 est nécessaire afin de ne pas saturer le spectromètre UV. Lors de l'analyse, 5µL de la solution d'enzyme diluée sont ajoutés dans la cuve en quartz contenant 3 mL de la solution d'ABTS 5 mM.

La variation d'absorbance de la solution ΔA permet de calculer l'activité des enzymes à l'aide de la formule :

$$\text{Nombre d'unités} = \frac{\Delta A \cdot V}{\epsilon \cdot l \cdot m_{\text{enzyme}}}$$

Où V est le volume total de solution en L, ϵ le coefficient d'extinction molaire en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol}$, l la longueur de la cellule (ici 1 cm) et m_{enzyme} la masse d'enzyme ajoutée.

Les activités ainsi calculées sont de $3,2 \text{ U} \cdot \text{mg}^{-1}$ pour la B Ox en milieu tampon phosphate pH = 8,0 et $21,8 \text{ U} \cdot \text{mg}^{-1}$ pour la Lacc en milieu tampon acétate pH = 4,5 et sont légèrement inférieures aux activités données par le fournisseur Sigma-Aldrich ($5,6$ et $25 \text{ U} \cdot \text{mg}^{-1}$ respectivement).

Lactate Déshydrogénase :

L'activité de la LaDH a été déterminée en suivant par spectroscopie la diminution d'absorbance à 340 nm résultant de l'oxydation du NADH par l'enzyme ($\epsilon = 6220 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol}$). Pour cela, deux solutions à 6,6 mM de NADH et à 30 mM en pyruvate de sodium dans du tampon tris-HCl pH = 7,3 sont préparées. L'enzyme est mise en suspension à $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ dans le même tampon et diluée pour obtenir un ΔA de 0,02-0,04 $\Delta A \cdot \text{min}^{-1}$. Lors de l'analyse, 5 μL de la suspension d'enzyme sont ajoutés dans la cuve en quartz contenant déjà 0,1 mL de la solution de NADH, 0,1 mL de la solution de pyruvate et 2,8 mL de solution tampon.

L'activité calculée à partir de l'équation précédente est de $686 \text{ U} \cdot \text{mg}^{-1}$ et est légèrement inférieure à celle donnée par le fournisseur Sigma-Aldrich ($800 \text{ U} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Annexes

Annexe: Techniques expérimentales

Diffraction des Rayons X : Affinement des profils de raies

La détermination des paramètres de maille à partir du profil des raies de diffraction peut être obtenue à l'aide du logiciel Fullprof décrit par Rodriguez-Carvajal ^[216]. Cet affinement permet de faire coïncider au profil expérimental un profil théorique déterminé en jouant sur plusieurs facteurs prenant en compte les différents effets de taille et de contrainte dans le matériaux, les paramètres de maille et les positions atomiques pour arriver à une structure représentant au mieux la structure réelle.

La contribution instrumentale à la largeur à mi-hauteur des raies a été déterminée avec le standard Y₂O₃. Pour traiter les effets de taille anisotropes, la partie Lorentzienne de l'élargissement des pics a été modélisée avec une combinaison linéaire d'harmoniques sphériques qui permet le calcul de la taille moyenne des crystallites le long de chaque vecteur du réseau réciproque ^[157]. En émettant l'hypothèse de crystallites en forme de disque, la taille apparente issue des réflexions (00*l*) correspond à l'épaisseur du disque et le diamètre apparent obtenus pour la réflexion (110) doit être multipliée par 3/8 ^[217].

Ordre Local :

Etude de la Fonction de Distribution de Paires (PDF)

Les données de DRX enregistrées à grand Q permettent une étude de la fonction de représentation de la structure d'un composé à travers la distribution des distances interatomiques et ceci dans une grande gamme d'échelles allant de quelque Å (ordre local) à plusieurs dizaines de nm. La méthode PDF est ainsi basée sur l'analyse du profil de diffusion total où les pics de Bragg et la composante de diffusion diffuse reflètent la structure atomique moyenne à longue portée du matériau ainsi que les défauts structuraux locaux ^[218]. La fonction de distribution de paires $G(r)$ correspond à :

$$G_c(r) = \frac{1}{r} \sum_i \sum_j \left[\frac{b_i b_j}{\langle b \rangle^2} \delta(r - r_{ij}) \right] - 4\pi r \rho_0$$

avec r_{ij} distance interatomique, b_i pouvoir diffusant de l'atome i , $\langle b \rangle$ facteur de diffusion moyen de l'échantillon et ρ_0 densité numérique du composé.

Expérimentalement, la PDF s'obtient à partir d'un diffractogramme de poudre de l'échantillon étudié, en effectuant la transformée de Fourier de la fonction de structure de diffusion statique $S(Q)$:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ$$

Dans le cas présent, le programme PDFGetX2 a été utilisé pour le calcul de la PDF à partir de données de diffraction X sur poudre ainsi que le programme PDFFIT pour les affinements et simulations. Ceci permet de déterminer les différentes distances M-O, M-OH, M-M ainsi que la quantification des différentes populations et donc d'avoir une meilleure idée de la répartition à l'échelle locale des éléments. Cette technique étant très récente, peu de publications rapportent l'ordre local dans les matériaux lamellaires. La distribution des tailles et des longueurs de liaisons a été étudiée sur des oxydes de fer par Di Marco et al. ^[219]. Cette étude a démontré que la sensibilité de cette technique permettait entre autre de modéliser la polydispersité de l'échantillon. L'étude d'oxydes de cobalt par Du et al. ^[220] a mis en évidence la possibilité de suivre l'évolution de la structure locale de cet oxyde durant la catalyse de la réaction de dismutation de l'eau. Enfin, en ce qui concerne les HDL, Faour et al. ^[58] ont montré pour des phases Ni_2Al-CO_3 que l'on pouvait accéder à la distance Ni-OH, Ni-Ni et même à la distance interlamellaire par étude de la PDF.

Etude par Spectroscopie d'Absorption de Rayons X (SAX)

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est aujourd'hui une méthode très répandue pour étudier la structure de la matière. Le principe de cette technique est de faire varier à l'aide d'un monochromateur l'énergie d'un faisceau de rayons X émis d'un rayonnement synchrotron incident entrant en interaction avec un échantillon et d'enregistrer l'évolution de la section efficace d'absorption en fonction de l'énergie : $\mu(E)$. La spectroscopie d'absorption des rayons X est donc basée sur un balayage continu en énergie. L'utilisation du rayonnement synchrotron est particulièrement adaptée à cette technique grâce à la continuité spectrale qu'il offre. Lorsque l'énergie du faisceau incident est suffisante pour ioniser un des éléments chimiques constituant l'échantillon, en arrachant l'un des électrons de cœur (couches K, L...), une discontinuité brutale est observée sur la courbe $\mu(E)$ caractérisant le seuil d'absorption, aussi nommé « raie blanche ».

La figure suivante 107(a) représente un spectre d'absorption des rayons X enregistré au seuil K du cobalt pour le composé CoAl_2O_4 . Cette technique permet la sélectivité de la mesure vis-à-vis de l'atome sondé (caractérisé par la valeur énergétique des seuils d'absorption propre à chaque élément chimique).

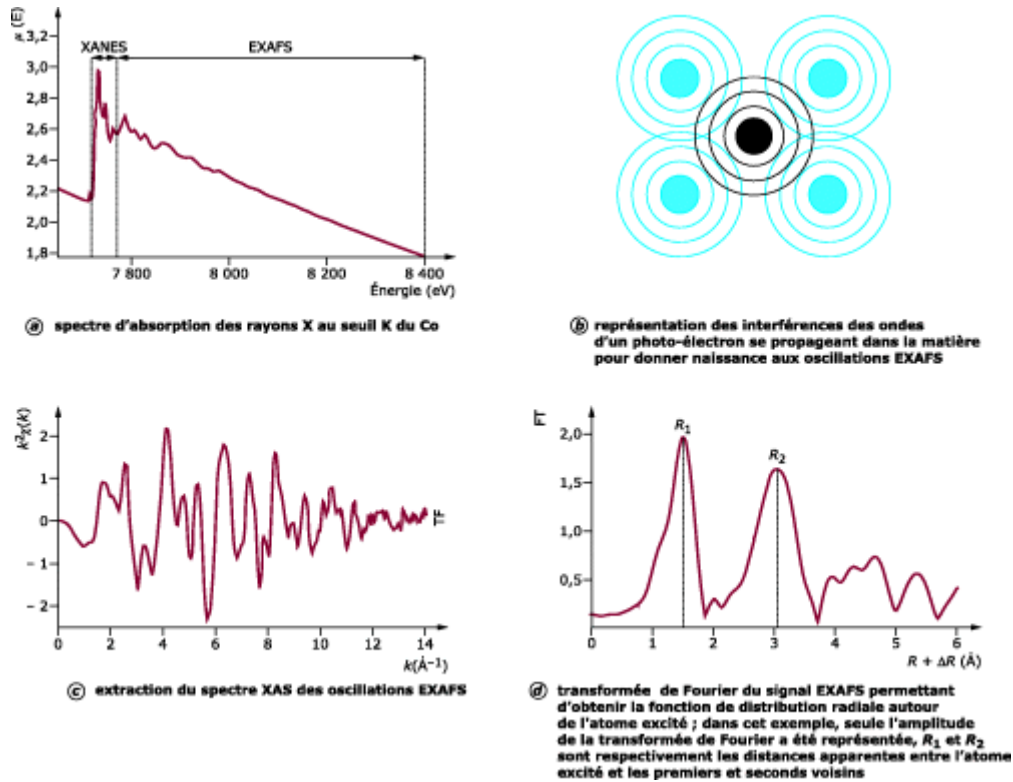


Figure 107 : Exploitation de la région EXAFS pour le composé CoAl_2O_4
(tirée de www.techniques-ingenieur.fr)

Dans un spectre d'absorption X, deux parties sont distinguées :

- la première partie est la région du XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) représentée par des structures observables jusqu'à 50 eV après le seuil d'absorption. Cette région est généralement analysée par la méthode dite de « l'empreinte digitale » (comparaison du spectre XANES inconnu avec des spectres de référence) ou plus récemment à l'aide de simulation ab initio. Elle permet d'obtenir des informations sur la structure électronique et l'environnement structural, telles que le degré d'oxydation moyen de l'atome sondé (Loi de Kunzl ^[221]) (Figure 108) ou la symétrie du site des atomes étudiés. Des règles de sélection interdisent certaines transitions électroniques. Cependant, dans certains cas comme la symétrie particulière d'un site, des transitions normalement interdites peuvent se produire avec une très faible probabilité. Il est alors

possible qu'un électron arraché d'un niveau de cœur passe sur le dernier niveau énergétique quand celui-ci n'est pas totalement rempli (typiquement le cas rencontré pour les métaux de transition ayant leur couche d partiellement occupée, une transition $s \rightarrow d$ est alors possible). Un pic de très faible intensité juste avant le seuil d'absorption, nommé classiquement « pré-pic », est ainsi observable et son étude permet d'obtenir des informations sur la configuration électronique ainsi que sur l'environnement proche de l'atome absorbeur ;

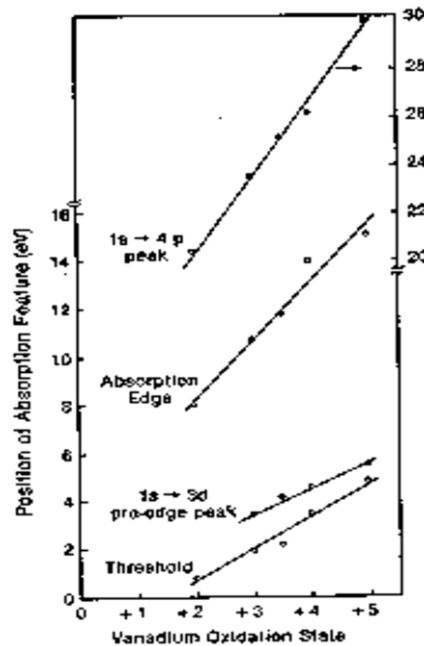


Figure 108: Représentation de l'évolution des différentes énergies du XANES en fonction du degré d'oxydation du vanadium ^[222].

- la seconde partie du spectre XAS est l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). L'EXAFS couvre le domaine en énergie à partir de 50 jusqu'à plusieurs centaines d'eV après le seuil d'absorption. Dans le cas d'un atome isolé, cette région du spectre XAS sera décroissante de façon monotone. En revanche, si l'atome étudié est dans une phase condensée, la région du spectre XAS correspondant à l'EXAFS présente une succession d'oscillations, résultat de l'interférence entre deux ondes. En effet, le photo-électron arraché de l'atome excité peut être considéré comme une onde se propageant dans le matériau. Cette onde rencontre alors les atomes voisins de l'atome excité et est rétrodiffusée. L'interférence de ces deux ondes dépend de la nature et du nombre de voisins, ainsi que de la distance entre l'atome excité et ses voisins (figure 107(b)). L'analyse de la région EXAFS des spectres XAS passe par l'extraction du signal EXAFS (figure 107(c)). Cette étape, permettant de passer de

l'échelle des énergies E (eV) en échelle des nombres d'onde (k (\AA^{-1})), peut être réalisée grâce à des logiciels tels que Athena compris dans le package IFEFFIT. Finalement, la fonction de distribution radiale autour de l'atome absorbeur est obtenue après traitement du signal par transformée de Fourier pour revenir dans l'espace des R (\AA) (figure 107(d)). Cette fonction permet de décrire l'environnement moyen autour de l'atome absorbeur et de définir les paramètres de nature et le nombre de voisins, ainsi que les distances interatomiques. Aujourd'hui, les effets donnant naissance aux oscillations sont maîtrisés, et l'utilisation de la formule standard de l'EXAFS proposée par E. Stern, D. Sayers et F. Lytle ^[223] permet de simuler les oscillations EXAFS et d'obtenir une précision sur les distances interatomiques pouvant aller jusqu'à 0,02 \AA .

Formule de l'EXAFS standard utilisée pour la simulation des oscillations EXAFS. Ici, seule la définition des différents termes rencontrés sera donnée. Parmi ces termes, seuls quatre sont ajustés lors des simulations : R , σ , N_R et E_0 (généralement choisi comme le point d'inflexion du seuil d'absorption) :

$$\chi(k) = \sum_R S_0^2 N_R \frac{|f(k)|}{kR^2} \sin(2kR + 2\delta_c + \Phi) e^{-2R/\lambda(k)} e^{-2\sigma^2 k^2}$$

avec :

S_0^2 : facteur de réduction d'amplitude ;

N_R : nombre de coordinance à la distance R ;

$|f(k)|$: amplitude de rétrodiffusion ;

R : distance interatomique entre l'atome excité et les voisins considérés ;

$\lambda(k)$: libre parcours moyen de l'électron dû au temps de vie du trou de cœur et l'interaction avec les électrons de valence ;

σ : facteur de Debye-Waller qui permet de prendre en compte le désordre et les effets thermiques ;

δ_c : déphasage ;

Φ : facteur de phase tel que $\Phi = \arg(f(k))$;

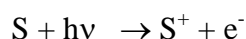
k : nombre d'onde de l'électron tel que $k = [2m(E - E_0)/\hbar^2]^{1/2}$

Ainsi, Leroux et al. ^[171] ont étudié l'effet de la modification de la charge de surface, i.e. rapport M^{II}/M^{III} dans des phases HDL CoAl en se plaçant au seuil k du cobalt (7708,9 eV).

Cette étude a montré que lorsque l'on augmente la quantité de cobalt dans les feuillets, une partie des cations Co^{II} est oxydée en Co^{III} alors que les cations Al^{III} sont relargués. Ma et al. [165] ont étudié l'hydroxyde de cobalt $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ et plus particulièrement l'environnement des atomes de cobalt dans les feuillets et ont montré que celui-ci était à la fois octaédrique et tétraédrique contrairement à ce qui était attendu pour cette structure constituée théoriquement de feuillets d'octaèdres uniquement. Des études ont également été réalisées sur la variation du degré d'oxydation moyen du cobalt et du manganèse dans un alliage durant le traitement électrochimique [164].

Etude par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie XPS est une technique d'analyse de surface avec une profondeur d'analyse de 10 nanomètres environ basée sur l'effet photoélectronique décrit par Einstein. Cet effet consiste en l'éjection d'un électron d'un atome soumis au bombardement de photons d'énergie définie ($h\nu$) conduisant à la création d'un atome dans un état ionisé S^+ porteur d'un phototrou et d'un photoélectron ayant une certaine énergie cinétique E_c selon l'équation :



Selon la loi de conservation d'énergie, l'énergie de liaison (E_b) peut être définie comme :

$$E_b = E_f - E_i = h\nu - E_{\text{cin}}$$

où E_i et E_f correspondent respectivement aux états d'énergie du système à l'état initial et à l'état final. Un rayonnement X monochromatique permet de créer des photoélectrons issus des couches électroniques de cœur et de valence et le spectre qui en résulte montre des pics à une certaine énergie de liaison correspondant aux orbitales des atomes d'où le photoélectron est émis. Aux informations tirées de la valeur de l'énergie de liaison s'ajoutent celles obtenues de l'analyse des structures additionnelles (raies satellites) qui caractérisent plus spécialement l'état final ionisé. Cette technique est très sensible aux modifications de l'environnement chimique des atomes dans une molécule ou dans un solide : degré d'oxydation, coordination de l'atome, nature des partenaires dans la liaison. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics. Cette technique a été utilisée pour caractériser le degré d'oxydation du Co dans des phases oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes [160].

Caractérisations électrochimiques

Voltammétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique (CV) est une technique d'analyse qui consiste à faire varier le potentiel pris par rapport à une référence entre deux valeurs (une valeur correspondant au potentiel de départ et l'autre au potentiel d'arrivée) à une certaine vitesse de balayage ($V.s^{-1}$) lors d'un balayage aller et d'un balayage retour (constituant un cycle) et de mesurer l'évolution du courant au cours de ces balayages. La figure 109 ci-dessous illustre le principe de fonctionnement.

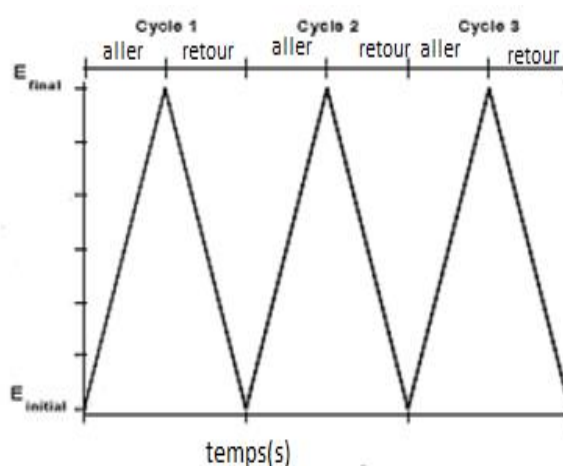


Figure 109 : Principe de fonctionnement de la voltammétrie cyclique

Le voltammogramme qui en résulte comporte un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode. L'analyse classique de ces courbes permet d'évaluer certaines caractéristiques du système étudié, comme le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique, le potentiel où se produit cette réaction ou le processus de transport de matière contrôlant cette réaction.

Par exemple, dans le cas de phases HDL, contenant des espèces rédox M^{II} , déposées à la surface d'une électrode, des processus d'oxydation/réduction vont pouvoir être étudiés en voltammétrie cyclique en fonction de la vitesse de balayage. L'intégration de ces pics à faible vitesses de balayage (régime couche mince) permet de calculer la valeur de la charge Q (Q_a = charge anodique) qui va permettre de déterminer la valeur du pourcentage d'électro-activité des sites présents dans le matériau à l'aide de la formule :

$$Q = n_e.F.A.\Gamma$$

Où n représente le nombre d'électrons, F est la constante de Faraday égale à 96500 C.mol^{-1} , A la surface de l'électrode en cm^2 et Γ la concentration surfacique d'espèce électroactive en mol.cm^{-2} . En faisant le rapport entre le nombre de moles de sites électroactifs ($n_e = A.\Gamma$) avec le nombre de mole de M^{II} ($n_{\text{MII}^{\text{tot}}}$) déposée sur l'électrode, on obtient le pourcentage d'électro-activité n^* :

$$n^* = n_e / n_{\text{MII}^{\text{tot}}} \cdot 100$$

En plus de ce pourcentage d'électroactivité, il est possible d'accéder par intégration des pics à différentes vitesses de balayage à d'autres valeurs. Selon les travaux d'Ardizzone et al. sur les oxydes de ruthénium (RuO_2)^[176], l'extrapolation de Q_a à $v \rightarrow 0$ en traçant Q_a^{-1} en fonction de $v^{-1/2}$ (Figure 110A) permet de déterminer une valeur de la charge totale (Q_{tot}), qui est liée à la totalité de la couche active. De même, la valeur de la charge extérieure Q_{out} à $v \rightarrow \infty$, qui est proportionnelle à la surface extérieure du matériau actif uniquement, est extrapolée en traçant Q_a en fonction de $v^{-1/2}$ (Figure 110B).

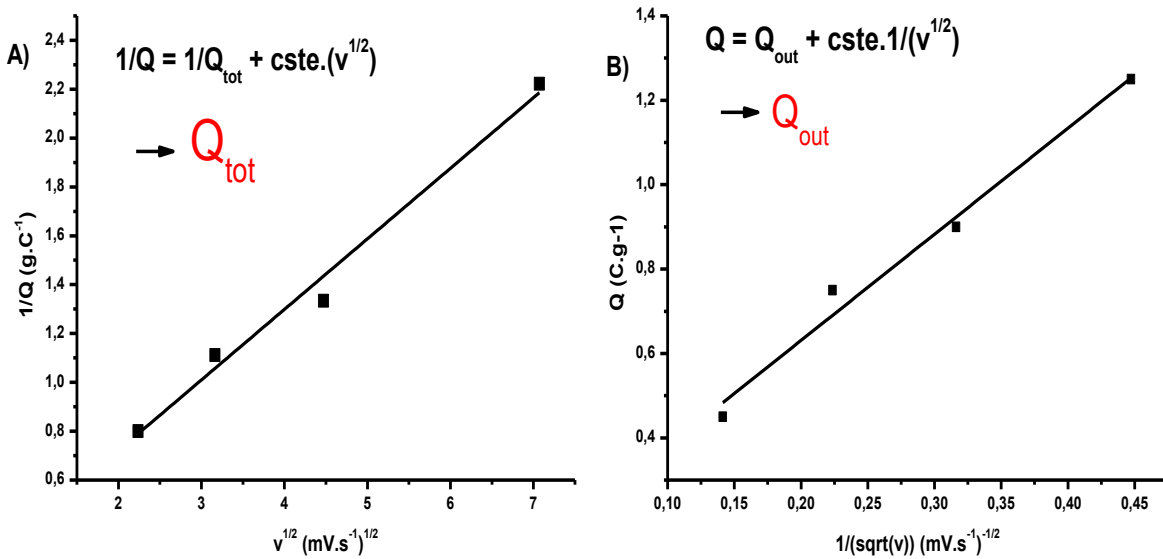


Figure 110: Représentation de A) Q_a^{-1} en fonction de $v^{1/2}$ permettant de déterminer Q_{tot} et B) Q_a en fonction de $v^{-1/2}$ permettant de déterminer Q_{out} pour $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$.

Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global^[224]. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour

différentes fréquences du signal perturbateur (Figure 111). A l'instant t , la valeur du potentiel de l'électrode est exprimée en fonction de sa composante stationnaire E_0 et d'un terme sinusoïdal : $E_t = E_0 + |\Delta E|\sin(\omega t)$, où ω représente la pulsation du signal (reliée à la fréquence par la relation $\omega = 2\pi f$) et ΔE son amplitude. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal, superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle φ . Sa valeur est donc donnée par : $I_t = I_0 + |\Delta I|\sin(\omega t - \varphi)$.

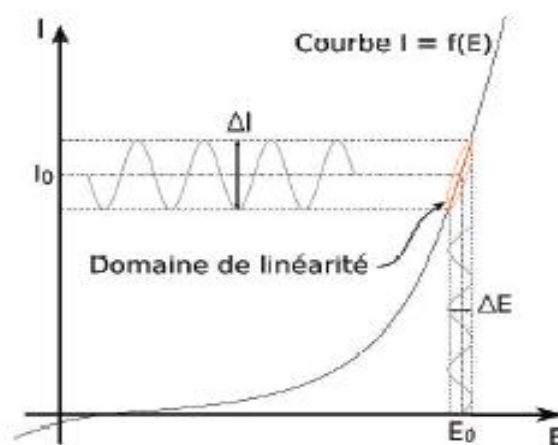


Figure 111: Schéma de principe de l'impédance électrochimique

Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique est définie par le rapport : $Z(\omega) = E_t / I_t$. Dans le plan complexe, l'impédance représente un vecteur caractérisé par le module $|Z|$ et l'angle de déphasage φ . On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire $Z = Z' + j Z''$. On démontre que $|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$ et $\tan \varphi = Z'' / Z'$. La représentation graphique d'une impédance $Z = Z' + j Z''$ dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist. Dans ce cas, la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. Le diagramme de Bode par contre consiste à porter le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (conduction ionique) sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption, transfert de charge) se manifestent à basse fréquence. Entre les deux, dans le domaine des fréquences intermédiaires, on a affaire aux phénomènes transitoires plus ou moins rapides

(changement de milieu).

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs (Résistances, Eléments à Phase Constante (CPE)) (Figure 112). Un CPE est un composant de circuit équivalent qui modélise le comportement d'une double couche, qui est un condensateur imparfait. La constante de phase est toujours $-(90 \cdot n)^\circ$, avec n variant de 0 à 1. Le cas $n = 1$ décrit un condensateur idéal tandis que le cas $n = 0$ décrit une résistance pure. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier et permet de faire concorder les données issues de la simulation avec le diagramme expérimental.

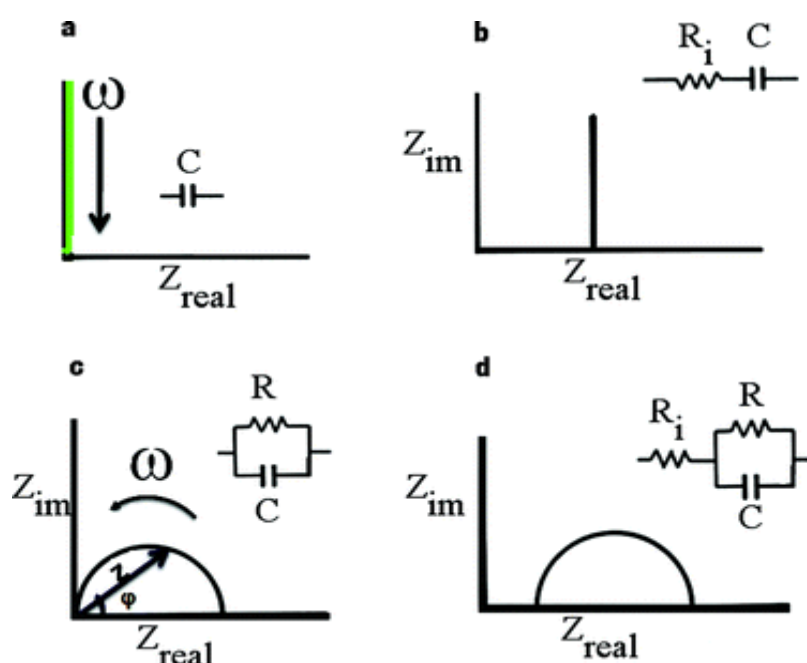


Figure 112: Diagramme de Nyquist pour (a) un condensateur, (b) un condensateur en série avec une résistance, (c) un condensateur en parallèle avec une résistance, et (d) une résistance en série avec un circuit RC parallèle ^[225].

Ces modèles sont donc utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Ainsi, il est possible d'accéder à la résistance de l'électrolyte dans lequel est réalisée l'analyse, à la capacité de double couche du matériau, à sa résistance au transfert d'électrons, et donc à sa conductivité électronique, mais aussi aux phénomènes diffusifs qui se déroulent lors de la réaction d'oxydoréduction. Il est ainsi possible de mieux appréhender par cette technique, les comportements capacitifs et conducteurs des matériaux. Le circuit utilisé classiquement pour modéliser un matériau dans lequel des phénomènes diffusifs ont lieu est le circuit de Randles

^[226] présenté sur la figure 113.

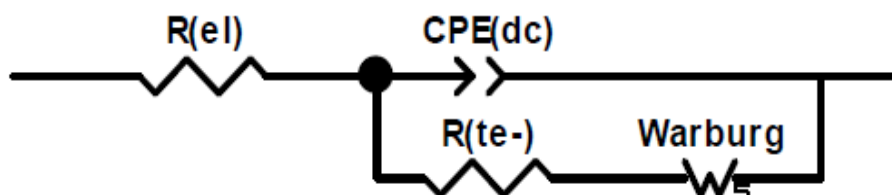


Figure 113: Circuit équivalent de Randles où $R(el)$ représente la résistance due à l'électrolyte, $CPE(dc)$ la capacité de double couche, $R(te-)$ la résistance de transfert électronique et Warburg l'élément permettant de modéliser la diffusion.

Ainsi, les phases HDL ont pu être analysées par cette technique et leur comportement électrochimique modéliser par ce circuit auquel viennent parfois se rajouter des éléments résistifs ou capacitifs supplémentaires dans certains cas. Scavetta et al. ^[227] ont étudié le comportement de phases HDL NiAl-Cl en milieu aqueux à différents pH et à différents potentiels appliqués afin de mieux comprendre la diffusion des ions OH^- lors des phénomènes d'oxydation et de réduction des HDL. Roto et Villemure ^[228] ont montré, pour une phase NiAl-Cl également, que la résistance de transfert électronique mesurée sur les films avant traitement électrochimique était beaucoup plus importante que celle mesurée après oxydation des sites Ni^{II} par voltammétrie cyclique.

Références

- [1] C. Forano, U. Costantino, V. Prévot, C. Taviot-Gueho, Chapter 14.1 - Layered Double Hydroxides (LDH), in: B. Faïza, L. Gerhard (Eds.) *Developments in Clay Science*, vol. Volume 5, Elsevier, 2013, pp. 745-782.
- [2] S. Britto, P.V. Kamath, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 5619-5627.
- [3] M. Shao, J. Han, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Chem. Eng. J.*, 168 (2011) 519-524.
- [4] Y. Gu, Z. Lu, Z. Chang, J. Liu, L. Xiaodong, X. Sun, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 10655-10661.
- [5] F. Leroux, C. Taviot-Gueho, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 3628-3642.
- [6] J. Tronto, A.C. Bordonal, Z. Naal, J.B. Valim, *Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites*, *Materials Science - Advanced Topics*, in: Y. Mastai (Ed.), *Materials Science - Advanced Topics*, 2013.
- [7] A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.*, 22 (2002) 75-76.
- [8] S.J. Mills, A.G. Christy, J.-M.R. Génin, T. Kameda, F. Colombo, *Miner. Mag.*, 76 (2012) 1289-1336.
- [9] J. He, M. Wei, B. Li, Y.K. Kang, D.G. Evans, X. Duan, *Preparation of Layered Double Hydroxides*, in: X. Duan, D.G. Evans (Eds.) *Layered Double Hydroxides*, vol. 119, Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 89-119.
- [10] Z.P. Xu, H.C. Zeng, *Int. J. Inorg. Mater.*, 2 (2000) 187-196.
- [11] R. Ma, K. Takada, K. Fukuda, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 86-89.
- [12] M.S. Yarger, E.M. Steinmiller, K.S. Choi, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 5859-5865.
- [13] D. Evans, R.T. Slade, *Structural Aspects of Layered Double Hydroxides*, in: X. Duan, D. Evans (Eds.) *Layered Double Hydroxides*, vol. 119, Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 1-87.
- [14] V. Tóth, M. Sipiczki, A. Pallagi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó, *Chem. Pap.*, 68 (2014) 633-637.
- [15] A.M. Fogg, J.S. Dunn, D. O'Hare, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 356-360.
- [16] F. Leroux, J.P. Besse, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 3507-3515.
- [17] J. Cornejo, R. Celis, I. Pavlovic, M.A. Ulibarri, *Clay Miner.*, 43 (2008) 155-175.
- [18] Z.P. Xu, J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, *Appl. Clay Sci.*, 53 (2011) 139-150.
- [19] J. Tronto, A. C. Bordonal, Z. Naal, J.B. Valim, *Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites*, *Materials Science - Advanced Topics*, in: Y. Mastai (Ed.), *InTech*, 2013.
- [20] Z. Matusinovic, C.A. Wilkie, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 18701-18704.
- [21] C. Del Hoyo, *Appl. Clay Sci.*, 36 (2007) 103-121.

- [22] V. Rives, M. del Arco, C. Martín, J. Controlled Release, 169 (2013) 28-39.
- [23] C. Mousty, F. Leroux, Recent Pat. Nanotechnol., 6 (2012) 174-192.
- [24] P. Simon, P.L. Taberna, F. Béguin, Electrical Double-Layer Capacitors and Carbons for EDLCs, in: Supercapacitors, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, pp. 131-165.
- [25] D. Ragone, SAE Technical Paper, 680453 (1968) 1-5.
- [26] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, X. Wang, ACS Nano, 4 (2010) 2822-2830.
- [27] G. Godillot, L. Guerlou-Demourgues, P.-L. Taberna, P. Simon, C. Delmas, Electrochem. Solid-State Lett., 14 (2011) A139-A142.
- [28] C.C. Hu, W.C. Chen, K.H. Chang J. Electrochem. Soc., 151 (2004) A281-A290.
- [29] M.J. Lee, J.S. Kim, S.H. Choi, J.J. Lee, S.H. Kim, S.H. Jee, Y.S. Yoon, J. Electroceram., 17 (2006) 639-643.
- [30] T. Brousse, D. Bélanger, D. Guay, Asymmetric and Hybrid Devices in Aqueous Electrolytes, in: Supercapacitors, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, pp. 257-288.
- [31] D.P. Dubal, G.S. Gund, C.D. Lokhande, R. Holze, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5 (2013) 2446-2454.
- [32] J. Ji, L.L. Zhang, H. Ji, Y. Li, X. Zhao, X. Bai, X. Fan, F. Zhang, R.S. Ruoff, ACS Nano, 7 (2013) 6237-6243.
- [33] M. Li, S. Xu, T. Liu, F. Wang, P. Yang, L. Wang, P.K. Chu, J. Mater. Chem. A, 1 (2013) 532-540.
- [34] M. Li, S. Xu, Y. Zhu, P. Yang, L. Wang, P.K. Chu, J. Alloys Compd., 589 (2014) 364-371.
- [35] C. Mondal, M. Ganguly, P.K. Manna, S.M. Yusuf, T. Pal, Langmuir, 29 (2013) 9179-9187.
- [36] S. Cosnier, Biofuel Cells, in: Chemical Sensors and Biosensors, John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 409-423.
- [37] S. Cosnier, A. Le Goff, M. Holzinger, Electrochem. Commun., 38 (2014) 19-23.
- [38] I. Willner, Y.M. Yan, B. Willner, R. Tel-Vered, Fuel Cells, 9 (2009) 7-24.
- [39] M. Zhou, J. Wang, Electroanal., 24 (2012) 197-209.
- [40] F.J. Mompean, M. Illemassène, J. Perrone, Chemical Thermodynamics of Nickel, Elsevier Science, 2005.
- [41] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Standard Potentials in Aqueous Solution, Taylor & Francis, 1985.
- [42] R. Roto, A. Yamagishi, G. Villemure, J. Electroanal. Chem., 572 (2004) 101-108.
- [43] D. Mondal, G. Villemure, J. Electroanal. Chem., 687 (2012) 58-63.
- [44] X.M. Liu, X.G. Zhang, Dianyuan Jishu, 27 (2003) 315-317.
- [45] L.H. Su, X.G. Zhang, C.H. Mi, Y. Liu, J. Power Sources, 179 (2008) 388-394.

- [46] J. Han, Y. Dou, J. Zhao, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Small*, 9 (2012) 98-106.
- [47] J.P. Cheng, J.H. Fang, M. Li, W.F. Zhang, F. Liu, X.B. Zhang, *Electrochim. Acta*, 114 (2013) 68-75.
- [48] L.H. Su, X.G. Zhang, C.H. Mi, B. Gao, Y. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 2195-2202.
- [49] Y.G. Wang, L. Cheng, Y.Y. Xia, *J. Power Sources*, 153 (2006) 191-196.
- [50] Y. Wang, W. Yang, S. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A2130-A2137.
- [51] L.H. Su, X.G. Zhang, Y. Liu, *J. Solid State Electrochem.*, 12 (2007) 1129-1134.
- [52] Y. Wang, W. Yang, C. Chen, D.G. Evans, *J. Power Sources*, 184 (2008) 682-690.
- [53] A. Malak-Polaczyk, C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, *Energy Fuels*, 24 (2010) 3346-3351.
- [54] E. Scavetta, B. Ballarin, C. Corticelli, I. Gualandi, D. Tonelli, V. Prevot, C. Forano, C. Mousty, *J. Power Sources*, 201 (2012) 360-367.
- [55] J. Fang, M. Li, Q. Li, W. Zhang, Q. Shou, F. Liu, X. Zhang, J. Cheng, *Electrochim. Acta*, 85 (2012) 248-255.
- [56] J. Wang, J. You, Z. Li, P. Yang, X. Jing, M. Zhang, *J. Electroanal. Chem.*, 624 (2008) 241-244.
- [57] M. Hu, X. Ji, L. Lei, X. Lu, *Electrochim. Acta*, 105 (2013) 261-274.
- [58] A. Faour, C. Mousty, V. Prevot, B. Devouard, A. De Roy, P. Bordet, E. Elkaim, C. Taviot-Gueho, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 15646-15659.
- [59] B. Wang, Q. Liu, Z. Qian, X. Zhang, J. Wang, Z. Li, H. Yan, Z. Gao, F. Zhao, L. Liu, *J. Power Sources*, 246 (2014) 747-753.
- [60] B. Ballarin, R. Seeber, D. Tonelli, A. Vaccari, *J. Electroanal. Chem.*, 463 (1999) 123-127.
- [61] B. Ballarin, R. Seeber, D. Tonelli, C. Zanardi, *Electroanal.*, 12 (2000) 434-441.
- [62] A. Khenifi, Z. Derriche, C. Forano, V. Prevot, C. Mousty, E. Scavetta, B. Ballarin, L. Guadagnini, D. Tonelli, *Anal. Chim. Acta*, 654 (2009) 97-102.
- [63] J. Qiu, G. Villemure, *J. Electroanal. Chem.*, 428 (1997) 165-172.
- [64] L. Indira, M. Dixit, P.V. Kamath, *J. Power Sources*, 52 (1994) 93-97.
- [65] G. Abellan, J.A. Carrasco, E. Coronado, J. Romero, M. Varela, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 3723-3731.
- [66] E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C. Martí-Gastaldo, A. Ribera, E. Palacios, M. Castro, R. Burriel, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 9103-9110.
- [67] Y. Zhang, J. Tian, S. Liu, L. Wang, X. Qin, W. Lu, G. Chang, Y. Luo, A.M. Asiri, A.O. Al-Youbi, X. Sun, *Analyst*, 137 (2012) 1325-1328.
- [68] H. Li, G. Zhu, Z. Yang, Z. Wang, Z.H. Liu, *J. Colloid Interface Sci.*, 345 (2010) 228-233.
- [69] J. Bauer, D.H. Buss, H.J. Harms, O. Glemser, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 173-178.

- [70] W. Chen, Y. Yang, H. Shao, J. Fan, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 17471-17477.
- [71] Z.A. Hu, Y.L. Xie, Y.X. Wang, H.Y. Wu, Y.Y. Yang, Z.Y. Zhang, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 2737-2741.
- [72] R.R. Salunkhe, K. Jang, S.W. Lee, H. Ahn, *RSC Adv.*, 2 (2012) 3190-3193.
- [73] V. Gupta, S. Gupta, N. Miura, *J. Power Sources*, 175 (2008) 680-685.
- [74] X. Sun, G. Wang, H. Sun, F. Lu, M. Yu, J. Lian, *J. Power Sources*, 238 (2013) 150-156.
- [75] X.M. Liu, Y.H. Zhang, X.G. Zhang, S.Y. Fu, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3137-3141.
- [76] B. Mavis, M. Akinc, *J. Power Sources*, 134 (2004) 308-317.
- [77] F. Zhang, J. Jiang, C. Yuan, L. Hao, L. Shen, L. Zhang, X. Zhang, *J. Solid State Electrochem.*, 16 (2012) 1933-1940.
- [78] V. Gupta, S. Gupta, N. Miura, *J. Power Sources*, 189 (2009) 1292-1295.
- [79] H. Antony, A. Labrit, J.C. Rouchaud, L. Legrand, A. Chaussé, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 7173-7181.
- [80] J.M.R. Génin, A.A. Olowe, P. Refait, L. Simon, *Corros. Sci.*, 38 (1996) 1751-1762.
- [81] J.M.R. Génin, P. Refait, L. Simon, S.H. Drissi, *Hyperfine Interact.*, 111 (1998) 313-318.
- [82] B. Zapataa, P. Boschb, G. Fetterc, M.A. Valenzuelac, J. Navarrete, V.H. Larab, *Int. J. Inorg. Mater.*, 3 (2001) 23-29.
- [83] J.R.S. Brownson, C. Lévy-Clément, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 6637-6644.
- [84] M. Douin, L. Guerlou-Demourgues, M. Ménétrier, E. Bekaert, L. Goubault, P. Bernard, C. Delmas, *J. Solid State Chem.*, 182 (2009) 1273-1280.
- [85] M. Douin, L. Guerlou-Demourgues, M. Ménétrier, E. Bekaert, L. Goubault, P. Bernard, C. Delmas, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 6880-6888.
- [86] K.M. Shaju, L. Guerlou-Demourgues, G. Godillot, F. Weill, C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) A1934-A1940.
- [87] F. Tronel, L. Guerlou-Demourgues, M. Ménétrier, L. Croguennec, L. Goubault, P. Bernard, C. Delmas, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 5840-5851.
- [88] S.R. Broadbent, J.M. Hammersley, *Proc. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1957.
- [89] M.Q. Zhao, Q. Zhang, J.Q. Huang, F. Wei, *Adv. Funct. Mater.*, 22 (2012) 675-694.
- [90] H. Wang, X. Xiang, F. Li, *AIChE Journal*, 56 (2009) 768-778.
- [91] H. Wang, X. Xiang, F. Li, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 3944-3952.
- [92] M.S. Artiles, C.S. Rout, T.S. Fisher, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 63 (2011) 1352-1360.
- [93] L. Zhang, X. Zhang, L. Shen, B. Gao, L. Hao, X. Lu, F. Zhang, B. Ding, C. Yuan, *J. Power Sources*, 199 (2012) 395-401.

- [94] Z. Gao, J. Wang, Z. Li, W. Yang, B. Wang, M. Hou, Y. He, Q. Liu, T. Mann, P. Yang, M. Zhang, L. Liu, *Chem. Mater.*, 23 (2011) 3509-3516.
- [95] X.C. Dong, H. Xu, X.W. Wang, Y.X. Huang, M.B. Chan-Park, H. Zhang, L.H. Wang, W. Huang, P. Chen, *ACS Nano*, 6 (2012) 3206-3213.
- [96] L. Wang, D. Wang, X.Y. Dong, Z.J. Zhang, X.F. Pei, X.J. Chen, B. Chen, J. Jin, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 3556-3558.
- [97] T. Yan, R. Li, Z. Li, *Mater. Res. Bull.*, 51 (2014) 97-104.
- [98] S.K. Chang, Z. Zainal, K.B. Tan, N.A. Yusof, W.M.D.W. Yusoff, S.R.S. Prabaharan, *Curr. Appl. Phys.*, 12 (2012) 1421-1428.
- [99] J.H. Park, O.O. Park, K.H. Shin, C.S. Jin, J.H. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (2002) H7-H10.
- [100] G.S. Gund, D.P. Dubal, B.H. Patil, S.S. Shinde, C.D. Lokhande, *Electrochim. Acta*, 92 (2013) 205-215.
- [101] Y. Wu, S. Liu, H. Wang, X. Wang, X. Zhang, G. Jin, *Electrochim. Acta*, 90 (2013) 210-218.
- [102] L. Zhu, S. Zhang, Y. Cui, H. Song, X. Chen, *Electrochim. Acta*, 89 (2013) 18-23.
- [103] H. Li, L. Deng, G. Zhu, L. Kang, Z.H. Liu, *Mater. Sci. Eng. B*, 177 (2012) 8-13.
- [104] Z.P. Diao, Y.X. Zhang, X.D. Hao, Z.Q. Wen, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 2115-2120.
- [105] H. Chen, C. Mousty, S. Cosnier, C. Silveira, J.J.G. Moura, M.G. Almeida, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 2240-2245.
- [106] W.K. Kuk, Y.D. Huh, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1933-1936.
- [107] J.H. Lee, J. Chang, J.H. Cha, D.Y. Jung, S.S. Kim, J.M. Kim, *Chem.*, 16 (2010) 8296-8299.
- [108] C. Mousty, L. Vieille, S. Cosnier, *Biosens. Bioelectron.*, 22 (2007) 1733-1738.
- [109] D. Shan, S. Cosnier, C. Mousty, *Biosens. Bioelectron.*, 20 (2004) 390-396.
- [110] S. Therias, C. Mousty, C. Forano, J.P. Besse, *Langmuir*, 12 (1996) 4914-4920.
- [111] S. Morlat-Thérias, C. Mousty, P. Palvadeau, P. Molinié, P. Léone, J. Rouxel, C. Taviot-Guého, A. Ennaoui, A. de Roy, J.P. Besse, *J. Solid State Chem.*, 144 (1999) 143-151.
- [112] C. Mousty, C. Forano, S. Fleutot, J.C. Dupin, *Electroanal.*, 21 (2009) 399-408.
- [113] D. Shan, W. Yao, H. Xue, *Biosens. Bioelectron.*, 23 (2007) 432-437.
- [114] S. Therias, B. Lacroix, B. Schöllhorn, C. Mousty, P. Palvadeau, *J. Electroanal. Chem.*, 454 (1998) 91-97.
- [115] R. Roto, G. Villemure, *J. Electroanal. Chem.*, 601 (2007) 112-118.
- [116] J.W. Bocclair, P.S. Braterman, B.D. Brister, Z. Wang, F. Yarberry, *J. Solid State Chem.*, 161 (2001) 249-258.
- [117] C. Mousty, S. Therias, C. Forano, J.P. Besse, *J. Electroanal. Chem.*, 374 (1994) 63-69.

- [118] A. Zebda, S. Tingry, C. Innocent, S. Cosnier, C. Forano, C. Mousty, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 10378-10384.
- [119] S.N. Ding, M. Holzinger, C. Mousty, S. Cosnier, *J. Power Sources*, 195 (2010) 4714-4717.
- [120] M. Solís-Oba, V.M. Ugalde-Saldívar, I. González, G. Viniegra-González, *J. Electroanal. Chem.*, 579 (2005) 59-66.
- [121] V. Rives, M. Angeles Ulibarri, *Coordin. Chem. Rev.*, 181 (1999) 61-120.
- [122] P. Wang, G. Zhu, *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 36-40.
- [123] L. Mohanambe, S. Vasudevan, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 2128-2130.
- [124] L. Fernández, H. Carrero, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 1233-1240.
- [125] M. Colombari, B. Ballarin, I. Carpani, L. Guadagnini, A. Mignani, E. Scavetta, D. Tonelli, *Electroanal.*, 19 (2007) 2321-2327.
- [126] W.M. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics*, in, CRC Press, 2011-2012.
- [127] W. Meng, F. Li, D.G. Evans, X. Duan, *Mater. Chem. Phys.*, 86 (2004) 1-4.
- [128] R. Roto, G. Villemure, *J. Electroanal. Chem.*, 588 (2006) 140-146.
- [129] B.E. Prasad, M. Dinamani, P. Vishnu Kamath, S.H. Mehta, *J. Colloid Interface Sci.*, 348 (2010) 216-218.
- [130] J. Han, X. Xu, X. Rao, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 2126-2130.
- [131] M. Shao, X. Xu, J. Han, J. Zhao, W. Shi, X. Kong, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Langmuir*, 27 (2011) 8233-8240.
- [132] M. Shao, J. Han, W. Shi, M. Wei, X. Duan, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 1077-1080.
- [133] X. Wang, X. Chen, D.G. Evans, W. Yang, *Sens. Actuators B*, 160 (2011) 1444-1449.
- [134] C. Taviot-Gueho, M. Halma, K. Charradi, C. Forano, C. Mousty, *New J. Chem.*, 35 (2011) 1898-1905.
- [135] D. Mondal, G. Villemure, *J. Electroanal. Chem.*, 628 (2009) 67-72.
- [136] B. Zhang, S. Shi, W. Shi, Z. Sun, X. Kong, M. Wei, X. Duan, *Electrochim. Acta*, 67 (2012) 133-139.
- [137] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 4872-4880.
- [138] M. Chibwe, J.B. Valim, W. Jones, *The Synthesis, Characteristics and Applications of Layered Double Hydroxides*, in: C.C. Sequeira, M. Hudson (Eds.) *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids*, vol. 400, Springer Netherlands, 1993, pp. 191-206.
- [139] S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, 23 (1975) 369-375.
- [140] A.I. Khan, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3191-3198.
- [141] J. Liang, R. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *Chem. Mater.*, 22 (2009) 371-378.

- [142] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1339-1339.
- [143] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *ACS Nano*, 4 (2010) 4806-4814.
- [144] S. Pei, H.M. Cheng, *Carbon*, 50 (2012) 3210-3228.
- [145] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon*, 45 (2007) 1558-1565.
- [146] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, *Adv. Mater.*, 20 (2008) 4490-4493.
- [147] J. Yang, C. Yu, X. Fan, Z. Ling, J. Qiu, Y. Gogotsi, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 1963-1968.
- [148] S. Huang, G.N. Zhu, C.K. Zhang, W.W. Tjiu, Y.Y. Xia, T. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 2242-2249.
- [149] Z.P. Xu, H.C. Zeng, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2597-2603.
- [150] E. López-Salinas, M. García-Sánchez, J.A. Montoya, D.R. Acosta, J.A. Abasolo, I. Schifter, *Langmuir*, 13 (1997) 4748-4753.
- [151] E. López-Salinas, M. García-Sánchez, M.E. Llanos-Serrano, J. Navarrete-Bolaños, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 5112-5117.
- [152] N. Shimodaira, A. Masui, *J. Appl. Phys.*, 92 (2002) 902-909.
- [153] T. Stimpfling, F. Leroux, *Chem. Mater.*, 22 (2009) 974-987.
- [154] G.W. Brindley, Order-disorder in clay mineral structure, in: G.W. Brindley, G. Brown (Eds.) *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, Mineralogical Society, London, 1980, pp. 125-195.
- [155] L. Vegard, *Z. Phys. A-Hadron Nucl.*, 5 (1921) 17-26.
- [156] A.L. Troutier-Thuilliez, C. Taviot-Guého, J. Cellier, H. Hintze-Bruening, F. Leroux, *Prog. Org. Coating*, 64 (2009) 182-192.
- [157] M. Jarvinen, *J. Appl. Cryst.*, 26 (1993) 525-531.
- [158] M. Butel, L. Gautier, C. Delmas, *Solid State Ionics*, 122 (1999) 271-284.
- [159] A.D. Jagdale, D.P. Dubal, C.D. Lokhande, *Mater. Res. Bull.*, 47 (2012) 672-676.
- [160] J. Yang, H. Liu, W.N. Martens, R.L. Frost, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2009) 111-119.
- [161] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, K. Takada, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 13869-13874.
- [162] S. Therias, C. Mousty, *Appl. Clay Sci.*, 10 (1995) 147-162.
- [163] J. Wong, F.W. Lytle, R.P. Messmer, D.H. Maylotte, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 30 (1984) 5596-5610.
- [164] R.C. Ambrosio, E.A. Ticianelli, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) E438-E443.
- [165] R. Ma, Z. Liu, K. Takada, K. Fukuda, Y. Ebina, Y. Bando, T. Sasaki, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 3964-3969.

- [166] N.E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst. B*, 47 (1991) 192-197.
- [167] W.L. Smith, A.D. Hobson, *Acta Cryst. B*, 29 (1973) 362-363.
- [168] A. Rujiwatra, C.J. Kepert, J.B. Claridge, M.J. Rosseinsky, H. Kumagai, M. Kurmoo, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 10584-10594.
- [169] S.J. Skinner, G. Amow, *J. Solid State Chem.*, 180 (2007) 1977-1983.
- [170] C. Mockenhaupt, T. Zeiske, H.D. Lutz, *J. Mol. Struct.*, 443 (1998) 191-196.
- [171] F. Leroux, M. Moujahid, C. Taviot-Guého, J.P. Besse, *Solid State Sci.*, 3 (2001) 81-92.
- [172] M. Shizuya, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, *J. Solid State Chem.*, 180 (2007) 2550-2557.
- [173] Z.L. Huang, M. Drillon, N. Masciocchi, A. Sironi, J.T. Zhao, P. Rabu, P. Panissod, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2805-2812.
- [174] K. Nejati, K. Asadpour-Zeynali, *Mater. Sci. Eng. C*, 35 (2014) 179-184.
- [175] M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J.Z. Wu, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 8452-8455.
- [176] S. Ardizzzone, G. Fregonara, S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 263-267.
- [177] A.S. Ahmad Khiar, R. Puteh, A.K. Arof, *Phys. Stat. Sol.*, 203 (2006) 534-543.
- [178] C. Forano, S. Vial, C. Mousty, *Cur. Nanosci.*, 2 (2006) 283-294.
- [179] K. Charradi, C. Forano, V. Prevot, D. Madern, A. Ben Haj Amara, C. Mousty, *Langmuir*, 26 (2010) 9997-10004.
- [180] D.A. Gough, J.K. Leypoldt, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 439-444.
- [181] J.V. de Melo, S. Cosnier, C. Mousty, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 4037-4043.
- [182] E. Scavetta, B. Ballarin, M. Berrettoni, I. Carpani, M. Giorgetti, D. Tonelli, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 2129-2134.
- [183] L.H. Su, X.G. Zhang, *J. Power Sources*, 172 (2007) 999-1006.
- [184] L. Su, L. Gong, J. Gao, *J. Power Sources*, 209 (2012) 141-146.
- [185] F. Salles, O. Bildstein, J.M. Douillard, M. Jullien, J. Raynal, H. Van Damme, *Langmuir*, 26 (2010) 5028-5037.
- [186] F. Salles, S. Devautour-Vinot, O. Bildstein, M. Jullien, G. Maurin, J.C. Giuntini, J.M. Douillard, H. Van Damme, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 14001-14009.
- [187] M. Ndjeri, S. Peulon, M.L. Schlegel, A. Chaussé, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 491-494.
- [188] Y. Lin, L. Ruiyi, L. Zaijun, L. Junkang, F. Yinjun, W. Guangli, G. Zhiguo, *Electrochim. Acta*, 95 (2013) 146-154.

- [189] W. Yang, Z. Gao, J. Wang, J. Ma, M. Zhang, L. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 5443–5454.
- [190] J. Yan, Z. Fan, W. Sun, G. Ning, T. Wei, Q. Zhang, R. Zhang, L. Zhi, F. Wei, *Adv. Funct. Mater.*, 22 (2012) 2632-2641.
- [191] Z. Tang, C.H. Tang, H. Gong, *Adv. Funct. Mater.*, 22 (2012) 1272-1278.
- [192] Z.C. Yang, C.H. Tang, Y. Zhang, H. Gong, X. Li, J. Wang, *Sci. Rep.*, 3 (2013) 1-7.
- [193] L.B. Kong, M. Liu, J.W. Lang, Y.C. Luo, L. Kang, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) A1000-A1004.
- [194] A.D. Jagadale, V.S. Kumbhar, D.S. Dhawale, C.D. Lokhande, *Electrochim. Acta*, 98 (2013) 32-38.
- [195] C.H. Chen, D.S. Tsai, W.H. Chung, K.Y. Lee, Y.M. Chen, Y.S. Huang, *J. Power Sources*, 205 (2012) 510-515.
- [196] R.B. Rakhi, W. Chen, D. Cha, H.N. Alshareef, *Nano Lett.*, 12 (2012) 2559-2567.
- [197] H. Chen, L. Hu, M. Chen, Y. Yan, L. Wu, *Adv. Funct. Mater.*, 24 (2013) 934–942.
- [198] L. Halámková, J. Halámek, V. Bocharova, A. Szczupak, L. Alfonta, E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 5040-5043.
- [199] J.A. Castorena-Gonzalez, C. Foote, K. MacVittie, J. Halámek, L. Halámková, L.A. Martinez-Lemus, E. Katz, *Electroanal.*, 25 (2013) 1579-1584.
- [200] A. Korani, A. Salimi, *Biosens. Bioelectron.*, 50 (2013) 186-193.
- [201] B. Shoham, Y. Migron, A. Riklin, I. Willner, B. Tartakovsky, *Biosens. Bioelectron.*, 10 (1995) 341-352.
- [202] F. Xu, W. Shin, S.H. Brown, J.A. Wahleithner, U.M. Sundaram, E.I. Solomon, *Biochim. .Biophys. Acta*, 1292 (1996) 303-311.
- [203] H. Ai, X. Huang, Z. Zhu, J. Liu, Q. Chi, Y. Li, Z. Li, X. Ji, *Biosens. Bioelectron.*, 24 (2008) 1054-1058.
- [204] S.N. Ding, D. Shan, T. Zhang, Y.Z. Dou, *J. Electroanal. Chem.*, 659 (2011) 1-5.
- [205] H. Uk Lee, H. Young Yoo, T. Lkhagvasuren, Y. Seok Song, C. Park, J. Kim, S. Wook Kim, *Biosens. Bioelectron.*, 42 (2013) 342-348.
- [206] L. Gorton, E. Dominguez, *Rev. Molec. Biotechnol.*, 82 (2002) 371-392.
- [207] A. Radoi, D. Compagnone, *Bioelectrochem.*, 76 (2009) 126-134.
- [208] J. Zhu, X. Chen, W. Yang, *Sens. Actuators B*, 150 (2010) 564-568.
- [209] J. Chen, J. Bao, C. Cai, T. Lu, *Anal. Chim. Acta*, 516 (2004) 29-34.
- [210] A.M. Gurban, T. Noguer, C. Bala, L. Rotariu, *Sens. Actuators B*, 128 (2008) 536-544.
- [211] Z.P. Xu, H.C. Zeng, *Int. J. Inorg. Mater.*, 2 (2000) 187-196.
- [212] X. Qiu, J.W. Thompson, S.J.L. Billinge, *J. Appl. Cryst.*, 37 (2004) 678.

- [213] T. Proffen, S.J.L. Billinge, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 572-575.
- [214] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, 12 (2005) 537-541.
- [215] M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, 8 (2001) 322-324.
- [216] C. Rodriguez-Carvajal, *J. Powder Diffr., Newsletter* (2001) 12-19.
- [217] J.I. Langford, D. Louer, *J. Appl. Cryst.*, 15 (1982) 20-26.
- [218] S.J.L. Billinge, *J. Solid State Chem.*, 181 (2008) 1695-1700.
- [219] M. Di Marco, P. Ballirano, M. Port, E. Piscopiello, P. Couvreur, C. Dubernet, C. Sadun, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 6354-6360.
- [220] P. Du, O. Kokhan, K.W. Chapman, P.J. Chupas, D.M. Tiede, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 11096-11099.
- [221] V. Kunzl, *Collect. Czech. Commun.*, 4 (1932) 213-214.
- [222] J. Wong, F.W. Lytle, R.P. Messmer, D.H. Maylotte, *Phys. Rev. B*, 30 (1984) 5596-5610.
- [223] D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.*, 27 (1971) 1204-1207.
- [224] A. Zheltikov, *J. Raman Spectro.*, 38 (2007) 122-122.
- [225] J.F. Robinson, Y.P. Kayinamura, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 3339-3347.
- [226] J.E.B. Randles, *Discussions of the Faraday Society*, 1 (1947) 11-19.
- [227] E. Scavetta, D. Tonelli, M. Giorgetti, F. Nobili, R. Marassi, M. Berrettoni, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 1347-1355.
- [228] R. Roto, G. Villemure, *J. Electroanal. Chem.*, 527 (2002) 123-130.



Insights into the electrochemistry of $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ Layered Double Hydroxides



Pierre Vialat^a, Fabrice Leroux^a, Christine Taviot-Gueho^a,
Gilles Villemure^b, Christine Mousty^{a,*}

^a Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, UMR-CNRS 6296, F-63000 Clermont-Ferrand, France

^b Department of Chemistry, University of New Brunswick, Fredericton, Canada

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 February 2013

Received in revised form 5 June 2013

Accepted 6 June 2013

Available online xxx

Keywords:

Layered double hydroxide

$(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ solid solution

Electrode

Cyclic voltammetry

Electrochemical impedance

ABSTRACT

A series of $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) Layered Double Hydroxides (LDH) has been synthesized by the coprecipitation method. Their chemistry, structure and morphology were characterized using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopies, Powder X-Ray Diffraction, Fourier Transformed Infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and Scanning Electron Microscopy. The electrochemical behaviors of the LDH were investigated by Cyclic Voltammetry, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Galvanostatic Charge/discharge with Potential Limitation measurements. The relationship between chemical composition of the LDH compounds (i.e. substituted samples vs physical mixtures) and their electrochemical properties is discussed. Special attention was paid to i) the role of the electrolyte cation (0.1 M COH, $\text{C}^+ = \text{K}^+$, Li^+ and Na^+) and to ii) the contribution of $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3/\text{graphene}$ nanocomposites ($x = 0, 0.5, 1$) in improving electron transfer in the materials.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Layered double hydroxides (LDH) are intercalation compounds represented by the general formula $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{+x}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (abbreviated as $\text{M}_{1-x}\text{M}_x\text{-A}$), where M^{2+} is a divalent metal cation, or like here a mixture of divalent cations and M^{3+} is a trivalent metal. A^{n-} is the interlayer anion compensating the positive charge of the metal hydroxide layers. The synthesis of LDH layers containing three metal cations, namely $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al-NO}_3$ was reported in 2004 by Mavis [1] and Liu [2]. It is known that Co(II) can be substituted by Ni(II) within a NiAl-LDH material over the full range of compositions from $x = 0$ to $x = 1$ without disturbing the stability of the edge-sharing octahedral based sheets.

Nickel and cobalt cations in LDH are electroactive and can confer to these lamellar materials specific electrochemical properties. Hence these materials have found increasing interest for possible applications in electrochemistry in energy storage devices or as electrode coatings for amperometric or potentiometric sensors and biosensors [3].

Electron transfer within redox-active LDH is known to be a complex phenomenon and often difficult to occur, since it requires a charge percolation through the LDH layer, and an electron transport

mechanism associated with ion diffusion, OH^- anions or protons, to preserve the electroneutrality of the LDH structure. Further, the electrochemical behavior of Ni and Co based LDH are reported to be strongly different [2,4]. Indeed, the oxidation of NiAl-LDH is mainly governed by a faradaic process with relative low redox current density, while a multi-site pseudo-capacitive behavior is observed for CoAl-LDH [3]. Consequently, cobalt containing LDH materials have been investigated as electrode materials for supercapacitors, while nickel based LDH for batteries. Recently, we have shown that the electrochemical response of NiAl-LDH phases may depend on the presence of structural defects in the solid [5]. It was also reported that mixed NiCo-Al-LDH with a Ni/Co ratio of 4:6 exhibits a pseudo-capacity as high as 960 F g^{-1} [2].

However, while LDH materials present interesting adsorption and intercalation abilities, the electrochemical performance of LDH modified electrodes is often limited by their low intrinsic electronic conductivity. One way this could be alleviated is by mixing nanocarbons and LDH platelets thus forming composites. The addition of nanocarbon to the materials could endow better electronic conductivity and additional capacitance by rendering more electrochemically accessible the redox active metal sites in the LDH. In particular, two dimensional graphene like materials have attracted attention due to their high surface area, electrical conductivity, high flexibility and mechanical strength [6,7]. Strong electrostatic forces between the positively charged surface of LDH platelets and the negatively charged surface of nanocarbons should favor the

* Corresponding author. Tel.: +33 473 40 75 98; fax: +33 473 40 77 07.
E-mail address: Christine.Mousty@univ-bpclermont.fr (C. Mousty).

High-Performing Monometallic Cobalt Layered Double Hydroxide Supercapacitor with Defined Local Structure

Pierre Vialat, Christine Mousty, Christine Taviot-Gueho, Guillaume Renaudin, Herve Martinez, Jean-Charles Dupin, Erik Elkaim, and Fabrice Leroux*

Through a topochemical oxidative reaction (TOR) under air, a β -Co(OH)₂ brucite type structure is converted into a monometallic Co^{II}Co^{III}-CO₃ layered double hydroxide (LDH). The structural and morphological characterizations are performed using powder X-ray diffraction, Fourier-transformed IR spectroscopy, and scanning and transmission electron microscopy. The local structure is scrutinized using an extended X-ray absorption fine structure, X-ray absorption near-edge structure, and pair distribution function analysis. The chemical composition of pristine material and its derivatives (electrochemically treated) are identified by thermogravimetry analysis for the bulk and X-ray photoelectron spectroscopy for the surface. The electrochemical behavior is investigated on deposited thin films in aqueous electrolyte (KOH) by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, and their capacitive properties are further investigated by Galvanostatic cycling with potential limitation. The charge capacity is found to be as high as 1490 F g⁻¹ for Co^{II}Co^{III}-CO₃ LDH at a current density of 0.5 A g⁻¹. The performances of these materials are described using Ragone plots, which finally allow us to propose them as promising supercapacitor materials. A surface-to-bulk comparison using the above characterization techniques gives insight into the cyclability and reversibility limits of this material.

1. Introduction

Complementary to lithium or lithium-ion batteries that provide high specific energy, electrochemical capacitors—so-called “supercapacitors”—have the potential to deliver a high power density in a very short time and excellent cyclability, thus explaining the renewed interest for such electrochemical devices in different domains such as digital telecommunication

systems, uninterruptible power supplies for computers, and electric/hybrid vehicles. Supercapacitors can be divided into two types according to the mechanisms involved in energy storage: (i) superficial, electrochemical double-layer capacitors (EDLCs), as illustrated by carbon materials,^[1] or (ii) multielectron-transfer faradaic reaction, with fast charge/discharge properties: “pseudo-capacitors” or redox capacitors, as exemplified by some metal oxides.^[2,3]

Materials with large surface areas and/or open structures are extensively investigated for application as supercapacitors. Regarding high performance, layered double hydroxide (LDH) phases containing electroactive species have been reported to exhibit very large pseudocapacitive properties. Briefly, LDH materials are intercalation compounds represented by the general formula [M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)₂]⁺_n [(A⁻)_n]_n · y H₂O (abbreviated as M^{II}_{1-x}M^{III}_x-A), where M^{II} is a divalent metal cation or a mixture of divalent cations and M^{III} is a trivalent

metal. A⁻ is the interlayer anion compensating the positive charge of the metal hydroxide layers. Significantly high performances have been obtained for CoNiAl-LDH with capacitances as high as 960 F g⁻¹^[4] as well as for Co₂Al-NO₃ with capacitances of 833 and 466 F g⁻¹.^[5,6] Since LDHs usually suffer from a lack of electronic conductivity, composites of graphite and CoAl-LDH assembled to yield graphene nanosheets with embedded LDH platelets have been prepared to optimize the capacitance, and values as high as 711.5 and 772 F g⁻¹ have been reported at a current density of 1 A g⁻¹.^[7,8] as well as the use of graphene oxide layers, resulting in a capacitance of 1031 F g⁻¹ at 1 A g⁻¹.^[9]

In the present study, we combine the properties of layered materials with the electronic conductivity provided by the association of Co^{II}/Co^{III} electroactive cations into a LDH hydroxide layer. The material was prepared through a topochemical oxidative reaction (TOR), resulting in the partial cobalt cation oxidation from an oxidation state of +2 to +3. As previously reported,^[10–13] brucite-like cobalt hydroxide Co(OH)₂ converts under air to a Co^{II}Co^{III}-CO₃ LDH phase, but the associated electrochemical properties of such a material have never been studied, and its local structure has not been uncovered.

P. Vialat, Prof. C. Mousty, Prof. C. Taviot-Gueho,
Prof. G. Renaudin, Prof. F. Leroux
Clermont Université
Université Blaise Pascal
Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
UMR-CNRS 6296 F-63000 CLERMONT-FERRAND, France
E-mail: Fabrice.Leroux@univ-bpclermont.fr
Prof. H. Martinez, Dr. J.-C. Dupin
Université de Pau et des Pays de l'Adour
UMR5254 – IPREM, F-64053 Pau Cedex 09, France
Dr. E. Elkaim
Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers
BP 48 91192, Saint-Aubin, France



DOI: 10.1002/adfm.201400310

Résumé

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) sont des matériaux en couches à forte potentialité pour de nombreux domaines d'applications, cependant, leur caractère d'isolants électriques limite les possibilités d'applications en électrochimie. Il est donc intéressant de chercher des moyens d'améliorer leurs propriétés conductrices. Dans ce but, trois approches ont été envisagées : - l'insertion de cations de métaux de transition 3d dans les feuillets, - l'intercalation de médiateurs redox entre les feuillets ou - l'ajout de percolant électronique dans le système afin d'obtenir des HDL « électroactifs ». Même si les combinaisons possibles de cations divalents et trivalents dans le feuillet HDL sont nombreuses, toutes les études ont été centrées sur le rôle d'un élément principalement, le cobalt. La composition chimique des matériaux ainsi que leurs propriétés physico-chimiques en termes de morphologie et de structure globale et locale ont été étudiées par le couplage de différentes techniques d'analyse (DRX, IRTF, MEB, ATG, XAS, PDF, XPS) avant de réaliser la caractérisation des propriétés électrochimiques par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces analyses ont alors montré les potentialités applicatives de certaines compositions des matériaux HDL choisis. Les propriétés capacitives des phases $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ ont été étudiées pour une utilisation en tant que matériaux d'électrodes de supercondensateurs alors que la présence d'un médiateur redox ainsi que les propriétés d'immobilisation d'enzymes de la phase hybride $\text{Co}_2\text{Al-ABTS}$ ont permis d'élaborer des bioélectrodes potentiellement adaptables dans une biopile.

Mots-clefs : Hydroxydes Doubles Lamellaires, Ordre local, Propriétés électrochimiques, Relation structure/propriétés, Supercondensateur, Bioélectrodes.

Abstract

Layered Double Hydroxides (LDH) are lamellar materials with strong potentiality for numerous fields of application, however, their insulating electric character limits the possibilities for electrochemical applications. It is thus necessary to investigate for ways to improve their conductive properties. In this purpose, three approaches were envisaged: - insertion of cations of 3d transition metals into the lamellar sheets, - insertion of redox mediators between the layers or - addition of electronic percolants in the system to obtain "electroactive" LDH. Even if the possibilities of combination of divalent and trivalent metal cations within the LDH layer are tunable, all the studies were centered on the role of an element mainly, the cobalt. The chemical compositions of materials as well as their physico-chemical properties, in terms of morphology and global and local structure, were then studied by coupling various analytical techniques before realizing the characterization of the electrochemical properties by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. These analyses then showed the application potentialities of certain type of LDH materials. The capacitive properties of $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ phases were studied as supercapacitor electrode materials while the presence of a redox mediator as well as the immobilization properties for enzymes of the hybrid phase $\text{Co}_2\text{Al-ABTS}$ allowed constructing bioelectrodes potentially applicable in biofuel cell.

Keywords : Layered Double Hydroxides, Local ordering, Electrochemical properties, Structure/properties relationship, Supercapacitors, Bioelectrodes.